

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Nano-Électronique et Nano-Technologies**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Mokrane Mebarki

Thèse dirigée par **Olivier Joubert** et
codirigée par **Maxime Darnon**, **Nicolas Posseme** et **Cécile Jenny**

préparée au sein du **Laboratoire LTM (CNRS/UJF-Grenoble1/CEA)**
et la **société STMicroelectronics**
dans l'**École Doctorale EEATS**

Etude de la gravure des contacts en présence d'un double masque pour les nœuds technologiques avancés

Thèse soutenue publiquement le « **11 Mai 2016** »,
devant le jury composé de :

M. Christophe VALLÉE

Professeur, LTM Grenoble (CNRS), Président

M. Rémi DUSSART

Professeur, GREMI Orléans (CNRS), Rapporteur

M. Patrice RAYNAUD

Directeur de Recherche, LAPLACE Toulouse (CNRS), Rapporteur

M. Jean François DE MARNEFFE

Chercheur, IMEC Leuven, Examineur

M. Abdelkader SOUFI

Professeur, INSA Lyon, Examineur

M. Olivier JOUBERT

Directeur de Recherche, LTM Grenoble (CNRS), Directeur de Thèse

M. Maxime DARNON

Chargé de recherche, LN2 Sherbrooke (CNRS), Co-encadrant

M. Nicolas POSSEME

Directeur de Recherche, LETI Grenoble (CEA), Co-encadrant

Mme. Cécile JENNY

Ingénieur gravure, STMicroelectronics, Invité



Remerciements

Ce travail de thèse est issu d'une collaboration dans le cadre d'une convention CIFRE tri partite entre l'entreprise *STMicroelectronics*, le laboratoire des technologies de la microélectronique (*CNRS- LTM*) et le laboratoire d'Electronique et de Technologies de l'Information (*CEA Leti*).

Je tiens à remercier en premier lieu, Isabelle Thomas pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe R&D gravure de ST Crolles. Je voudrais aussi remercier Olivier Joubert pour m'avoir ouvert les portes de son laboratoire et en tant que directeur de thèse pour sa disponibilité malgré ces nombreuses responsabilités et surtout pour m'avoir encouragé dans les moments difficiles d'une thèse.

Je souhaiterais également remercier l'ensemble des membres du jury pour m'avoir fait l'honneur de juger mon travail : Christophe vallée qui a présidé le jury, Rémi Dussart et Patrice Raynaud pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail de thèse et qui ont porté un grand intérêt à mon manuscrit, et finalement Jean-François De Marneffe et Abdelkader Souifi pour avoir assisté à ma présentation et pour leurs questions pertinentes. J'espère que nous aurons l'occasion de retravailler ensemble un jour.

A présent, j'aimerais remercier chaleureusement mes encadrants que ce soit en laboratoire, Maxime Darnon du LTM et Nicolas Posseme du CEA Leti et à *STMicroelectronics* Cécile Jenny : Maxime, je te remercie pour ton engagement et ta grande disponibilité durant l'ensemble de ma thèse et ce malgré ton départ pour le Canada. J'ai apprécié travailler et discuter avec toi et je ne peux que m'inspirer de ton éthique et de ton professionnalisme. Nicolas, je te remercie pour l'aide que tu m'as apporté sur mon sujet et pour tes nombreux conseils. Ne t'inquiètes pas un jour on trouvera la solution pour éradiquer ces résidus ;). Cécile, Je te remercie pour ta gentillesse permanente et ton aide au cours de ces trois années pour faire avancer ce sujet de thèse. Je n'aurais pas pu faire avancer mes expériences sans tes connaissances de l'environnement industriel et l'informatique à *STMicroelectronics*. Je suis très fier de pouvoir dire que je suis ton premier thésard. J'espère que tu as beaucoup appris de cet encadrement et que de nombreux thésards suivront après moi.

A présent, passons à tous les gens qui m'ont aidé pendant ma thèse ou qui ont simplement permis que cette expérience devienne un souvenir agréable. À *STMicroelectronics*, j'ai pu bénéficier de l'aide de Délia Ristoiu, la spécialiste de la gravure contact qui m'a souvent aidé et encouragé pour monter mes expériences atypiques au sein de l'entreprise. Je remercie également Claire Richard pour son aide et pour avoir souvent participé à mes nombreux points de thèse; il y en a eu beaucoup ! ;). Par la même occasion, Je tiens à remercier tous les membres du group Middle-end pour m'avoir souvent écouté durant les weekly et pour leurs propositions ou idées pour faire avancer mon sujet. Je tiens à remercier Xavier et Alain du groupe lithographie, Florian, Daniel et Julie dans les groupes de dépôt pour leur aide pour faire avancer mes lots. De la même manière, je remercie tout les membres qui m'ont aidé à faire de la caractérisation à *STMicroelectronics*, Francesco (ellipsométrie), Julien (SEM) et bien sur Germain pour les nombreuses inspections TEM. Egalement je remercie les ASRD, Fred, Frank, Nolwenn, Jean-Seb et Sabrina parce que sans eux cela serait impossible de faire avancer toutes nos expériences ! Puis, je dois dire un mot pour Steddy, les TPP et l'équipe de maintenance gravure car ils ont toujours fait preuve de patience quand je faisais planter leur machines... Il n'y a pas que le travail à *STMicroelectronics* et pour cela je dis un grand Merci à Pascal, Latifa, Linda, Olivier, Jean-Pierre, Marc, Philippe, Laurent, Fanny, Enrique, Delia, Paul, Emeline et tous les autres pour les pauses café, les gâteaux, les barbecues, et bien sûr les fameux « Monthly » au Chardon. Aussi j'ai beaucoup apprécié participer à de nombreuses activités

sportives à STMicroelectronics, je remercie le groupe course, objectif : « Ekiden », ainsi que le groupe soccer five pour les bons moments partagés ensemble. Il faut terminer en apothéose. Par conséquent, je souhaite remercier particulièrement François dit le coach ou le sage. Merci pour tes conseils avisés, pour nos nombreuses discussions sportives et pour tes maximes devenues légendaires.

Au LTM, je souhaite remercier l'ensemble du groupe gravure pour leur accueil et leurs conseils. Je remercie Camille Petit-Etienne et Laurent Vallier pour leur soutien incondicional lorsque des problèmes techniques se sont présentés. De la même manière, je remercie les membres du groupe XPS Bernard et Seb pour leur aide technique au niveau des caractérisations XPS. Particulièrement, je tiens à dire un grand MERCI à Eddy Latu-Romain, sans qui, ma thèse n'aurait pas eu autant de « relief ». En effet, grâce à toi, j'ai pu bénéficier de nombreuses et d'excellentes caractérisations TEM et en plus avec une bonne humeur rarement égalé.

Je tiens aussi à remercier les jeunes maîtres plasmas ; mentors de l'ombre : Romu et Paulo. J'ai apprécié nos discussions diverses et variées sur les plasmas, la philosophie, la sociologie, la musique, et tant d'autres sujets. Je vous remercie pour l'intérêt, la passion et la disponibilité que vous avez constamment apportés sur mon sujet et pour le soutien que vous m'avez apporté tout au long de cette thèse. Romu, j'espère que un jour on pourra transporter dans la réalité une de ces nombreuses idées ;)

La thèse, c'est aussi une période pour rencontrer des gens et élargir son horizon. Un grand merci à Paulin, Mélisa, Alexandru, Romu, Phillipe, Romain.H, Aurélien.T, Aurélien.S, Jérôme, Odile, Roberts, Marion, MGB, Lucia, Aiteb, Nouredine et tant d'autres pour tous les moments partagés ensemble. Particulièrement, je tiens à remercier à Aurélien.S, Romu, Odile, Phillipe, Jérôme et Manu pour le road trip dans le nord est américain. Ah oui ! Je tiens à remercier chaleureusement Aurélien S pour son soutien au Golden state warriors et par conséquent je remercie LBJ pour avoir gagné ce titre NBA. Et oui Aurélien, ils ont vraiment gagné ! Bien évidemment je remercie ma petite équipe, Onin (Mon Binôme absolu), Carlitos, Bastien et R.Blanc 2014 avec qui j'ai passé d'agréablement moment et avec qui j'ai souvent voyagé. Enfin, vu que je parlais de voyage, je vais remercier Cabrera !!!

Sans aucun doute, je vais remercier ma famille sans qui tout cela n'aurait pas été possible.

Finalement, je vais remercier ma compagne qui m'a tellement soutenu et aidé ces derniers temps. Il faut deux yeux pour bien voir, deux oreilles pour bien entendre et aujourd'hui je sais qu'il faut être deux pour arpenter le chemin d'une vie.

Pour finir, je souhaite bon courage à tous les thésards du laboratoire qui sont actuellement en pleine rédaction. Courage !!

Je tiens à dédier ce travail de thèse à mon père.....

Etude de la gravure des contacts en présence d'un double masque pour les nœuds technologiques avancés

Résumé

La réduction des dimensions des dispositifs et les limites atteintes par la lithographie pour les nœuds technologiques sub-20 nm requièrent l'introduction d'un « *double patterning* » pour définir les contacts. Le masque final est défini par l'intersection d'un masque dur en TiN et d'un masque organique (OPL) et est utilisé pour transférer les motifs des contacts par gravure plasma dans une couche de diélectriques ($\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$). Par rapport aux nœuds technologiques précédents, cette architecture entraîne de nouvelles problématiques dues à l'intégration du double patterning et du masque dur en TiN.

Cette thèse porte sur la gravure des contacts définis par « *double patterning* » pour la technologie 14 nm FDSOI (Fully Depleted Silicon On Insulator) à STMicroelectronics. Plus particulièrement, l'objectif principal de ce travail de thèse a été d'évaluer l'effet des masques d'OPL et de TiN sur la gravure des contacts en termes de contrôle dimensionnel (CD) et de profil de gravure. Dans cet objectif, nous avons comparé deux procédés de gravure de l'OPL à base de N_2/H_2 ou de COS/O_2 et leur impact sur le transfert des contacts. Un autre objectif de ce travail de thèse a été consacré à la compréhension et à la limitation du phénomène de croissance de résidus métalliques après le procédé de gravure des contacts. Ceci est obtenu notamment à travers le développement de traitements plasma post gravure.

Pour déterminer les mécanismes d'interactions entre les plasmas du procédé de gravure des contacts et les matériaux des masques, des analyses de la surface des matériaux exposés aux plasmas ont été réalisées par des techniques telles que l'XPS et l'EDX et des analyses de la phase gazeuses du plasma ont été réalisées par spectroscopie d'émission optique (Optical Emission Spectroscopy – OES).

Nous avons montré que les profils des contacts étaient influencés par le procédé de l'étape d'ouverture de l'OPL et particulièrement à travers l'interaction des plasmas et du masque dur en TiN. Cette interaction peut conduire à une modification de la forme du masque dur en TiN et au redépôt de composés métalliques peu volatils sur la plaque et sur les parois du réacteur au cours du procédé de gravure. Ceci peut conduire à une déformation des profils et à un quasi-arrêt de la gravure pendant la gravure des matériaux diélectriques. Par ailleurs, nous avons montré que l'efficacité des traitements à base de méthane pour ralentir ou éviter la croissance de résidus à la surface du TiN après la gravure des diélectriques peut être améliorée par un contrôle de l'état des parois de la chambre au cours du traitement, en effectuant un nettoyage de la chambre en oxygène avant l'application du traitement.

Study of the contact etching with a double patterning strategy for advanced technological nodes

Abstract

Due to the reduction of the transistor dimensions and the limitations of the lithography to define small contact patterns for the sub-20 nm technological nodes, the introduction of double patterning strategies is required for contact patterning. In such architectures, the final mask is defined by the combination of a TiN hard mask and an organic (OPL) mask, which defines the contact patterns that will be transferred into the underlying dielectric layers ($\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$). This leads to new challenges for contacts definition, especially because of the integration of double patterning strategies and TiN hard masks which were not present for previous technologies.

This study addresses the contact etching process using a double patterning strategy for the 14 nm Fully Depleted Silicon on Insulator (FDSOI) technology. More particularly, the main goal of this work was to evaluate the impact of both TiN and OPL masks on the contact patterning process in terms of dimensions and profiles control. For this, we have compared two different OPL etch processes (N_2/H_2 and COS/O_2) and their impact in the contact pattern transfer in the dielectric layers. In addition, this work was also dedicated to the understanding and limitation of metallic residues growth occurring after the contact etch process. This is carried out especially through the development of post etch plasma treatments.

We performed XPS and EDX analyses to determine the mechanisms involved in the interactions between plasma processing steps and the masking materials (TiN, OPL). The plasma gas phase was also analyzed by Optical Emission Spectroscopy (OES).

We show that the contact etch profile is influenced by the OPL etching process due to the interactions between the plasma and the TiN hard mask. These interactions may lead to a modification of the hard mask profile and are at the origin of the metallic contamination observed over the patterned wafer or the reactor walls. Due to this contamination, the contact profiles are deformed and the dielectric etch process may be stopped. Finally, we have shown that the state-of-art CH_4 -based post-etch-treatments introduced to limit the residues growth after dielectric patterning with a TiN mask can be improved by adding an oxygen-based reactor cleaning process before the post-treatment process.

Glossaire

ARDE Aspect Ratio Dependent Etching

AR-XPS Angle Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy

BOX Burried On Oxide

CCP Capacitively Coupled Plasma

CD Critical Dimension

CMOS Complementary Metal Oxide Semiconductor

COS Carbonyl sulfide(oxysulfure de carbone)

DC Direct current

EDX Energy Dispersive X-ray

FDSOI Fully Depleted Silicon On Insulator

FOUP Front Opening United Pod

ICP Inductively Coupled Plasma

ITRS International Technology Roadmap for Semiconductors

LELE Litho-Etch Litho-Etch

LPCVD Low Pressure Chemical Vapor Deposition

ME Main Etch

nMOS n-channel Metal Oxide Semiconductor (Field Effect Transistor)

OE Over Etch

OES Optical Emission Spectroscopy

OPL Organic Planarizing Layer

PET Post Etch Treatment

pMOS p-channel Metal Oxide Semiconductor (Field Effect Transistor)

RF Radio Frequency

sccm Standarc Cubic Centimeter per Minute

SiARC Silicon Anti-Reflective Coating

STEM Scanning Transmission Electron Microscopy

TEL Tokyo Electron Limited

TEM Transmission Electron Microscopy

UV Rayonnement ultraviolet

XPS X-ray Photoelectron Spectroscopy

Table des matières

Chapitre I. Introduction générale et contexte de l'étude	12
A. Contexte général de la microélectronique	12
1. Une brève histoire de la microélectronique.....	12
2. Le fonctionnement du transistor MOS	14
3. Fabrication des circuits intégrés.....	15
B. La gravure par plasma	16
1. Les plasmas pour la gravure de matériaux.....	17
2. Les réacteurs plasma pour la gravure des matériaux diélectriques	18
3. Mécanismes fondamentaux de la gravure plasma	21
C. Contexte des contacts MEOL.....	24
1. La réalisation des motifs des contacts	24
2. Problématique des contacts du MEOL	26
3. La solution technologique de double patterning pour la gravure des contacts 14FDSOI.....	31
4. Les défis de la gravure contact en double patterning	36
D. Objectifs de thèse.....	40
Chapitre II. Dispositif expérimental.....	46
A. Description de l'empilement et des procédés de gravure des contacts	46
B. Les réacteurs de gravure.....	51
1. Réacteur CCP avec DC superposé pour la gravure des contacts.....	51
2. Réacteur CCP <i>LAM Flex45</i> pour le développement de traitement post gravure	53
C. Les techniques de caractérisation.....	55
1. Spectroscopie d'émission optique (OES).....	55
2. Ellipsométrie.....	57
3. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	57
4. Microscopie électronique	63
5. L'analyse dispersive en énergie en STEM (EDX).....	67
Chapitre III. Caractérisation de l'étape d'ouverture de l'OPL pour la gravure des contacts	70
A. Etat de l'art sur la gravure de couches carbonées amorphes (OPL).....	70
1. La gravure par des chimies oxydantes.....	71
2. La gravure par des chimies réductrices	74

B.	Etude sur les caractéristiques de l'étape d'ouverture de l'OPL en gravure des contacts.....	75
1.	Caractéristique de la gravure de l'OPL en plasma COS/O ₂	76
2.	Caractéristique de la gravure de l'OPL en plasma N ₂ /H ₂	82
C.	Analyses XPS de la surface de l'OPL et du TiN.....	84
1.	Interaction entre l'OPL et les plasmas de gravure de l'OPL	84
2.	Interaction entre le TiN et les plasmas de gravure de l'OPL	86
D.	Discussion	89
1.	Contrôle dimensionnel pour les procédés de gravure de l'OPL en chimie de COS/O ₂ et de N ₂ /H ₂	89
2.	Pulvérisation du titane.....	90
3.	Formation d'acide sulfurique	93
E.	Conclusion.....	95
Chapitre IV. Etude du transfert des motifs dans l'empilement du contact		100
A.	Etat de l'art de la gravure des contacts	100
1.	La gravure du SiO ₂ /Si ₃ N ₄ en chimie fluorocarbonée.....	100
2.	Impact des dimensions des motifs.....	103
3.	Influence de la nature du masque	105
4.	La gravure de diélectriques avec un masque en OPL ou en TiN	106
B.	Effet de l'étape d'ouverture de l'OPL sur la gravure du contact	108
1.	Caractéristique de la gravure des contacts pour un procédé de gravure de l'OPL en chimie COS/O ₂	109
2.	Effet du procédé de gravure de l'OPL en plasma N ₂ /H ₂ sur la gravure des contacts	116
3.	Effet du paramètre de surgravure de l'étape de gravure de l'OPL.....	119
C.	Comparaison des procédés de gravure des contacts pour des gravures de l'OPL en chimie COS/O ₂ et N ₂ /H ₂	122
1.	Contrôle dimensionnel des contacts par l'étape d'ouverture de l'OPL	122
2.	Analyse XPS de la surface de TiN après l'étape d'ouverture de l'oxyde	124
3.	Analyse de la phase gazeuse durant l'étape d'ouverture de l'oxyde.....	128
D.	Discussion sur les mécanismes de croissance de voiles et d'arrêt de gravure pour le procédé de gravure COS/O ₂	130
1.	Rôle de la pulvérisation du TiN sur la gravure des contacts.	130
2.	Influence de l'état des parois sur la gravure des contacts	135
E.	Conclusion.....	142

Chapitre V. Etude de l'interaction entre les chimies de gravure du contact et le masque dur métallique	148
A. Introduction : état de l'art de la croissance de résidus métallique	148
1. La croissance de résidus sur le nitrure de titane (TiN)	148
B. Mise en évidence et caractérisation du phénomène de croissance de résidus métalliques en gravure des contacts pour le nœud technologique 14 nm	156
1. Mise en évidence de l'interaction entre les chimies fluorées et le nitrure de Titane	156
2. Etudes sur les caractéristiques de la croissance des résidus métalliques sur le TiN	160
3. Discussion sur les mécanismes de croissance des résidus	163
C. Etude et développement de traitements post gravure pour la gravure des contacts	166
1. Protocole expérimentale de l'étude	166
2. Effet des étapes du procédé de gravure contact sur la croissance des résidus	167
3. Evaluation des traitements in-situ post gravure en plasma CH ₄ /N ₂ après les étapes de plasmas fluorocarbonées	172
4. Evaluation des traitements in-situ post gravure en plasma de CH ₄ /N ₂ dans les procédés de gravure des contacts après l'étape de retrait en plasma O ₂	176
5. Effet des parois du réacteur de gravure sur l'efficacité des PET	180
D. Etude sur l'intégration des PET en gravure contact	185
1. Protocole expérimental de l'évaluation des traitements post gravure à STMicroelectronics	185
2. Evaluation de l'effet des PET en gravure des contacts sur la cinétique de croissance des résidus	186
E. Conclusion	191
Conclusion générale et perspectives	196

I. Introduction générale et contexte de l'étude

Depuis près de 60 ans, le développement de la microélectronique a profondément transformé la société, c'est pour cela qu'elle est souvent qualifiée de « *troisième révolution industrielle* ». Aujourd'hui ces applications s'étendent à de nombreux domaines autres que celui originel de l'ordinateur : automobile, médecine, sécurité, téléphonie mobile, etc. Le développement de la microélectronique repose depuis ses débuts sur une conjointe réduction des coûts de fabrication et augmentation des performances des circuits intégrés qui sont réalisées à travers une miniaturisation des dispositifs qui composent les circuits. Dans cette période, le nombre de transistors sur une même puce est passé de quelques milliers au début des années 70 à plusieurs milliards au début des années 2010 tandis que le coût de fabrication par transistor a fortement baissé en étant par exemple divisé par dix ces dix dernières années. Après avoir donné un aperçu du domaine de la microélectronique, nous présenterons les procédés de fabrication des circuits intégrés puis plus spécifiquement les procédés de fabrication des contacts. Les problématiques associées à la fabrication des contacts seront ensuite précisées avant de présenter la solution de « *double patterning* » actuellement utilisée à STMicroelectronics. Finalement nous concluons en précisant les objectifs de cette thèse.

A. Contexte général de la microélectronique

1. Une brève histoire de la microélectronique

Le « *big bang* » du domaine de la microélectronique survient en 1948 avec l'invention du transistor bipolaire sur un substrat de germanium par trois physiciens du laboratoire *Bell*, en l'occurrence *J. Bardeen, W. Brattain et W. B. Shockley* [J.Bar1948]. Ils sont récompensés par un prix Nobel en 1956 pour leurs travaux. Il faut attendre 1954 pour que le premier transistor en silicium soit réalisé par *Texas instrument*.

Une grande avancée est réalisée en 1958 avec la conception du premier circuit intégré par *J. Kilby*. Ce circuit est réalisé par l'interconnexion de plusieurs composants électroniques sur un substrat de Germanium, plus particulièrement par l'association d'un transistor, de trois résistances et d'une capacité. Un an plus tard, *R. Noyce* de l'entreprise *Fairchild* qui n'est autre que le cofondateur d'*Intel* réalise le premier circuit intégré par une technologie dite « *planaire* » sur un substrat de silicium. L'industrie de la microélectronique franchit une étape cruciale en 1960 avec la réalisation par *A. Attala et D. Kahng* des laboratoires *Bell* du premier transistor à effet de champ (*Field Effect Transistor*) avec l'empilement d'un métal sur un oxyde et un semi-conducteur nommé « *Metal oxide semiconductor* » ou plus communément nommée transistor MOS [D.Kah1960]. Ce transistor repose sur le principe du transistor à effet champ théorisé par *J. E. Lilienfeld* en 1920. Le succès de ces transistors réside principalement dans leur faible consommation statique.

Le fonctionnement d'un transistor peut être assimilé à un simple interrupteur. L'association d'un transistor de type n et de type p (de sorte que l'un d'entre eux est passant et l'autre bloquant) permet de réaliser des portes logiques et constitue le principe de base de la technologie CMOS (complémentaire « *Metal Oxide Semiconductor* »). Cette capacité des transistors CMOS à réaliser des portes logiques

simples avec un faible courant d'entrée, a permis l'essor de l'industrie de la microélectronique caractérisée par la fabrication du premier microprocesseur d'*Intel* en 1971.

Depuis, les dimensions de l'ensemble des éléments constituant les circuits intégrés (transistors MOS, interconnexions) n'ont cessé de se réduire pour permettre une amélioration des performances et une réduction des coûts des circuits intégrés. En 1965, *G. Moore* qui n'est autre que l'un des co-fondateurs d'*Intel* établit une conjecture stipulant que le nombre de transistors par circuit de même taille allait doubler, à prix constants, tous les ans [G.Moo1965]. Cette conjecture est complétée par une « feuille de route » économique et technologique avec la formation de l'ITRS (« *International Technology Roadmap for Semiconductors* ») en 1997 qui détermine chaque année les besoins, les défis et l'évolution de la microélectronique à court et à long terme. Le tableau I-1 établit les prévisions de l'ITRS pour l'année 2011 concernant les dimensions des grilles pour les futures générations de circuits intégrés.

Year of production	2012	2013	2014	2015	2016
MPU printed gate length (nm)	31	28	25	22	19.8

Tableau I-1 : Prédictions 2011 de l'ITRS pour l'évolution de la longueur de grille entre l'année 2012 et 2016 [ITRS2011]

Pendant près d'un demi siècle, la conjecture de *Gordon Moore* s'est réalisée à travers des progrès technologiques importants et au prix d'une complexification croissante des procédés de fabrication des circuits intégrés. Depuis quelques années, la réduction des dimensions prédite par l'ITRS n'est plus atteinte, entraînant l'introduction de nouvelles architectures et de nouveaux matériaux dans la réalisation des composants constituant les circuits intégrés pour atteindre des performances équivalentes au nœud technologique visé [ITRS2011]. En effet, les effets de courant de fuite de grille en raison de dépôts de couches d'oxyde de grille de plus en plus minces et le contrôle limité de la source et du drain deviennent des sources importantes de défaillance. Des industries comme *Intel* ont opté pour une intégration dite 3D à base de transistors FinFET (*Fin Field Effect Transistor*). Ces transistors se constituent d'un aileron (*fin* en anglais) gravé dans le silicium sur lequel est déposée la grille qui recouvre les deux côtés de l'aileron comme on peut le voir sur la figure I-1.a. Ces structures permettent d'atteindre de fortes performances à un courant faible et assurent un bon contrôle électrostatique du canal de conduction par rapport aux architectures standards. Toutefois ces dispositifs imposent de nouveaux défis en termes de fabrication et un coût élevé de fabrication car ils nécessitent des étapes supplémentaires dans le processus de fabrication. Ainsi, d'autres entreprises comme *STMicroelectronics* ont choisi une solution alternative adaptée aux technologies planaires en pariant sur la stratégie d'intégration FDSOI (Fully Depleted Silicon On Insulator) (cf. figure I-1.b). Dans cette intégration, un oxyde de silicium (buried oxide nommée couramment BOX) est enterré entre la zone active et le substrat pour limiter physiquement de manière verticale la source et le drain et pour limiter les courants de fuites entre les jonctions et le substrat en silicium. Les substrats SOI sont produits par la société *Soitec*, à partir du procédé Smart-Cut® [M.Bru1995]. Cette intégration est avantageuse car elle améliore les performances du transistor et permet une augmentation de la densité des composants car dans cette intégration les caissons ne sont plus nécessaires pour isoler les dispositifs les uns des autres. Toutefois, les limites de cette intégration résident dans le coût élevé de production d'un wafer FDSOI et dans la faible dissipation de la chaleur produite par les dispositifs qui peut entraîner un échauffement du dispositif et une dégradation de ses performances à fort courant. Ce travail de thèse s'inscrit dans

l'intégration de circuits à base de transistors FDSOI au nœud technologie 14 nm. Cette technologie est appelée 14FDSOI à *STMicroelectronics* et dans la suite de ce document.

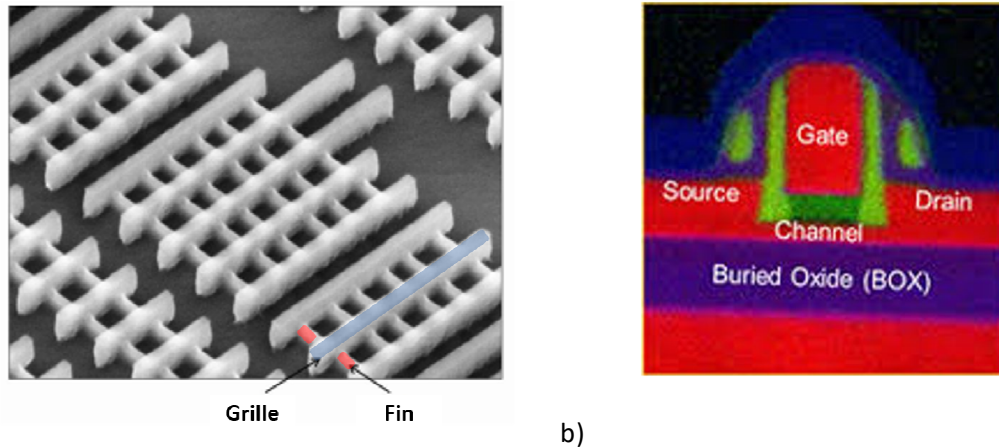


Figure I-1 : a) Vue au microscope électronique à balayage (SEM) d'un transistor FinFET 22 nm d'Intel [M.Boh2011] b) Vue au microscope électronique à transmission (TEM) d'un transistor FDSOI 14 nm de STMicroelectronics où chaque couleur correspond à un élément chimique identifié par une analyse dispersive en énergie (EDX) de l'échantillon [STM]

Ces évolutions ont marquées une rupture pour l'industrie des semi-conducteurs, qui s'est traduite par une nouvelle conjecture basée sur les performances intrinsèques du transistor et une mise à l'échelle équivalente des transistors. Elle consiste à réaliser des transistors plus grands mais avec des architectures de dispositif optimisées qui permettent d'atteindre des performances équivalentes à celles idéalement envisagées par la loi de moore.

2. Le fonctionnement du transistor MOS

Les transistors MOS permettent une circulation de charge électrique dont les porteurs peuvent être des électrons ou des trous. Le type de porteurs de charge majoritaires dans le transistor est défini par la nature des atomes utilisés pour doper le substrat de silicium et former les jonctions. Deux types de transistors sont définis : les transistors n-MOS lorsque les porteurs de charge majoritaires dans le canal d'inversion sont des électrons (*i.e* les zones sources et drains sont dopées par des atomes qui présentent un excès d'électrons tel que le phosphore) et les transistors p-MOS lorsque les porteurs de charge majoritaires dans le canal d'inversion sont des trous (*i.e* dopage des zones sources et drains par des atomes qui présentent un déficit d'électrons, tel que le bore).

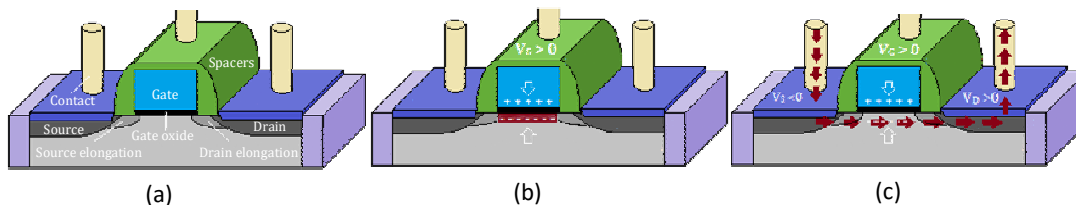


Figure I-2 : Principe de fonctionnement d'un transistor de type n-MOS a) aucune tension n'est appliquée à la grille $V_g=0$ b) formation du canal de conduction $V_g>0$ c) conduction des électrons lorsque $V_d>0$ [P.Bez2016]

Prenons pour exemple le cas d'un transistor n-MOS représenté sur la figure I-2, quatre électrodes forment le transistor n-MOS :

- la source et le drain (dopés N)
- la grille
- le substrat en silicium et dopé P

Une tension différente peut être appliquée à chacune des électrodes notées respectivement V_S , V_D et V_G et V_{bulk} . Généralement on travaille en source commune, c'est-à-dire que la différence de potentiel appliquée entre la source et le substrat est nulle. Pour la suite de notre description nous considérons que nous travaillons en source commune. Ainsi lorsqu'aucune différence de potentiel n'est appliquée entre la grille et le substrat ($V_G=0$ V), aucune charge n'est formée dans le canal du transistor MOS (cf. figure I-2-a). Dès lors que la différence de potentiel appliquée entre la grille et le substrat n'est plus nulle ($V_G>0$ V), les « trous » dans le semi-conducteur sont repoussés de l'interface semi-conducteur/oxyde, créant tout d'abord une zone dite de « déplétion », puis lorsque la différence de potentiel est suffisamment grande (V_G de l'ordre de quelques Volts) il apparaît une zone d'inversion de type N formant un canal de conduction dans lequel les électrons peuvent circuler (représenté par la zone rouge sur la figure I-1-b). Lorsque le potentiel de la source est nul et celui du drain est positif, une circulation des électrons dans le sens source-drain se produit (cf. figure I-2-c).

3. Fabrication des circuits intégrés

Actuellement pour réaliser un circuit intégré 14FDSOI, de nombreuses étapes technologiques sont nécessaires (environ 300) que l'on peut séparer en 3 grandes parties* :

Le FEOL (Front End Of Line) qui concerne la fabrication des parties actives du circuit intégré telles que :

1. La formation des zones actives et des tranchées d'isolation pour définir les zones des transistors NMOS et PMOS sur le substrat SOI
2. La réalisation de la grille
3. La réalisation des espaceurs, le dopage et la siliciuration des zones source/drain

Le MEOL (Middle End Of Line) qui concerne l'élaboration du premier niveau d'interconnexion reliant la première ligne de métal nommée M1 aux électrodes des transistors (grille, source/drain).

Le BEOL (Back End Of Line) qui concerne la fabrication des interconnexions permettant de relier les transistors entre eux. Au final, dix niveaux de métal sont élaborés dans le cas des circuits intégrés 14FDSOI par STMicroelectronics.

Pour ces trois parties, il est nécessaire de réaliser à plusieurs reprises des motifs dans des matériaux spécifiques. Ces motifs sont généralement formés par la succession des étapes suivantes (cf. figure I-3) :

- Le dépôt de matériaux
- La lithographie pour imprimer le motif de la structure à transférer dans une résine photosensible qui formera un masque
- La gravure qui transfère le motif défini dans la résine dans l'empilement de matériaux déposés

- Une étape de nettoyage chimique pour retirer de la surface le reste de la résine et les résidus de gravure sur la surface des matériaux.

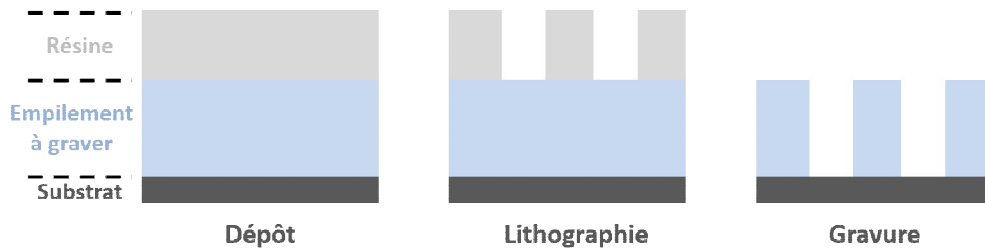


Figure I-3 : Représentation de l'approche « top-down »

Cette voie de fabrication est communément appelée « top-down » ou voie descendante. A ces procédés peuvent se rajouter, pour l'élaboration des structures des procédés tels que l'épitanie, les dépôts, l'implantation, le polissage mécano-chimique ou des traitements thermiques.

Au final, la réalisation des circuits intégrés 14FDSOI s'inscrit dans la tendance de la complexification engagée par la course à la miniaturisation. Ainsi on dénombre l'utilisation de 18 masques pour le FEOL, 7 masques pour le MEOL et 27 masques pour le BEOL qui sont autant de séquences dépôt-lithographie-gravure.

Ce sujet de thèse s'inscrit dans le domaine du MEOL et traite particulièrement du développement de la gravure du premier niveau de contact qui connecte la source et le drain pour les technologies 14FDSOI.

**Des études spécifiques ont été réalisées à STMicroelectronics, au CEA-Leti et au LTM pour chacune des parties de la fabrication des circuits intégrés pour les technologies sub-90 nm. Elles constituent une vue d'ensemble de la fabrication des circuits intégrés et des enjeux associés. Pour plus de détails, le lecteur peut se référer aux thèses de O.Ros, L.Babaud, R.Blanc et E.Bourjot [O.Ros2016, L.Bab2010, R.Bla2014, E.Bou2015] pour le FEOL et de N.Posseme, F.Bailly, M.Darnon, R.Bouyssou et J.Ducoté [N.Pos2005, F.Bai2006, M.Dar2007, R.Bou2009, J.Duc2011] pour le BEOL.*

B. La gravure par plasma

Parmi les étapes de fabrication des contacts, les procédés de gravure sont des étapes clés car ils doivent transférer des motifs de quelques dizaines de nanomètres définis par lithographie le plus fidèlement possible dans un empilement complexe de matériaux. On distingue deux types de gravure pour transférer des motifs : la gravure humide et la gravure plasma [V.Don2013]. Chacune de ces techniques présente des avantages et des inconvénients. Toutefois, avec la miniaturisation des motifs, seule la gravure plasma permet un contrôle précis des dimensions latérales des motifs (cf. figure I.4).



Figure I-4 : Caractéristique d'une gravure humide et d'une gravure plasma

En effet la gravure humide ne permet pas un contrôle de la directivité de la gravure entraînant une gravure dite isotrope des matériaux. Au contraire, la gravure par plasma est anisotrope, ce qui permet un transfert vertical des motifs dans l'empilement des contacts et un contrôle accru de la dimension des contacts. Par conséquent, avec la miniaturisation progressive des dispositifs constituant le transistor, la gravure plasma a pris un avantage et s'est généralisée dans les procédés de gravure des contacts pour devenir aujourd'hui la technique de référence. A présent, nous allons explorer les caractéristiques et les mécanismes des plasmas utilisés pour la gravure des structures telles que le contact.

1. Les plasmas pour la gravure de matériaux

Tout d'abord, un plasma est par définition un gaz ionisé dans lequel se trouvent des ions positifs, parfois des ions négatifs, des électrons, et des espèces neutres sous forme moléculaire ou atomique. Ces espèces interagissent entre elles et forment globalement un environnement électriquement neutre. Un plasma est caractérisé principalement par sa densité électronique n_e (avec une densité d'ions positifs $n_i \approx n_e + n^-$ avec n^- la densité d'ions négatifs), l'énergie de ses électrons couramment écrite sous forme de température électronique T_e et le degré de ionisation $\alpha = \frac{n_e}{n_g + n_e}$ avec n_g la densité des éléments neutres qui dépend directement de la pression de travail du réacteur ($P = n_g k T_g$). Suivant ces paramètres, on peut distinguer deux types de plasmas : les plasmas « chauds » (où $T_e > 10^6$ K et utilisés par exemple pour la fusion nucléaire) et les plasmas « froids » (où $T_e < 10^6$ K et typiquement utilisés pour des applications en microélectronique). Concernant les applications en microélectronique, nous utilisons des plasmas froids hors équilibre thermique à de faibles pressions de travail (entre 1 mT et 1 T) pour lesquels la température électronique (T_e entre 2 et 3 eV) est largement supérieure à la température des ions ($T_i < 0.1$ eV) et des neutres. Dans ce type de plasmas, le degré d'ionisation reste très faible ($\alpha \approx 10^{-6}$ à 10^{-3}), c'est-à-dire que les ions (et les électrons) ont une densité faible (de l'ordre de 10^8 - 10^{12} cm⁻³) vis-à-vis de la densité des éléments neutres (de l'ordre de 10^{13} - 10^{17} cm⁻³).

2. Les réacteurs plasma pour la gravure des matériaux diélectriques

a) *Le principe des réacteurs à couplage capacitif*

Généralement, les plasmas utilisés pour graver les matériaux diélectriques sont générés par des réacteurs dits à couplage capacitif ou « *Capacitively Coupled Plasmas* » (CCP) au sein desquels le gaz est confiné entre deux électrodes [R.Bak2013, V.Don2013]. Pour transmettre une énergie au plasma, les électrodes sont excitées par un champ électrique radio fréquence (RF). Sous l'impulsion du champ électromagnétique, les électrons sont accélérés et une avalanche de collision avec les atomes et molécules du plasma conduit à leur ionisation ($e^- + A \rightarrow A^+ + 2e^-$), leur dissociation ($e^- + A_2 \rightarrow 2A + e^-$) ou leur excitation ($e^- + A \rightarrow A^* + e^-$). Toutefois, à proximité des électrodes, les ions formés dans cette avalanche de collision peuvent être accélérés vers l'électrode sous l'application du champ électrique (formation d'une gaine). Par conséquent, une augmentation de la puissance du champ électrique entraîne dans le même temps une augmentation de la densité électronique du plasma et une accélération des ions vers l'électrode. On dit alors que ces paramètres sont couplés. Dans ce type de réacteurs, l'énergie des ions peut atteindre plusieurs centaines d'eV mais cela nécessite de travailler à des pressions comprises entre 30 et 300 mT pour que les électrons obtiennent une énergie suffisante pour ioniser les molécules. Ce type de réacteur est caractérisé par une faible densité comprise entre 10^9 et 10^{10} cm^{-3} . Cependant, la faible dissociation des molécules combinée à une énergie élevée des ions est adaptée pour les gravures profondes de diélectrique (e.g. SiO_2) sur des substrats de type Si et SiN. En effet, l'importante énergie des ions favorise la gravure de matériaux avec des fortes énergies de liaisons tels que le SiO_2 . Ces conditions dans le cadre des gravures de contacts favorisent l'anisotropie de la gravure du diélectrique. A présent nous allons décrire les réacteurs de gravure à couplage capacitif utilisés pour générer les plasmas de gravure de diélectrique.

b) *L'évolution des réacteurs à couplage capacitifs*

La réduction de la taille des motifs des contacts (CD) nécessite une gravure de plus en plus précise et uniforme lors du transfert du motif à travers l'empilement du contact (SiO_2/SiN). De plus, elle entraîne implicitement une augmentation de l'aspect de forme des contacts (Hauteur/Largeur) favorisant les phénomènes d'ARDE (*Aspect Ratio Dependent Etching*) qui peuvent induire un arrêt de la gravure à travers une importante baisse de la vitesse de gravure.

Ces contraintes ont nécessité des gravures de la couche SiO_2 :

- plus anisotropes
- plus sélectives vis-à-vis du masque et de la couche d'arrêt
- avec une forte énergie et un fort flux d'ions pour limiter les effets d'ARDE

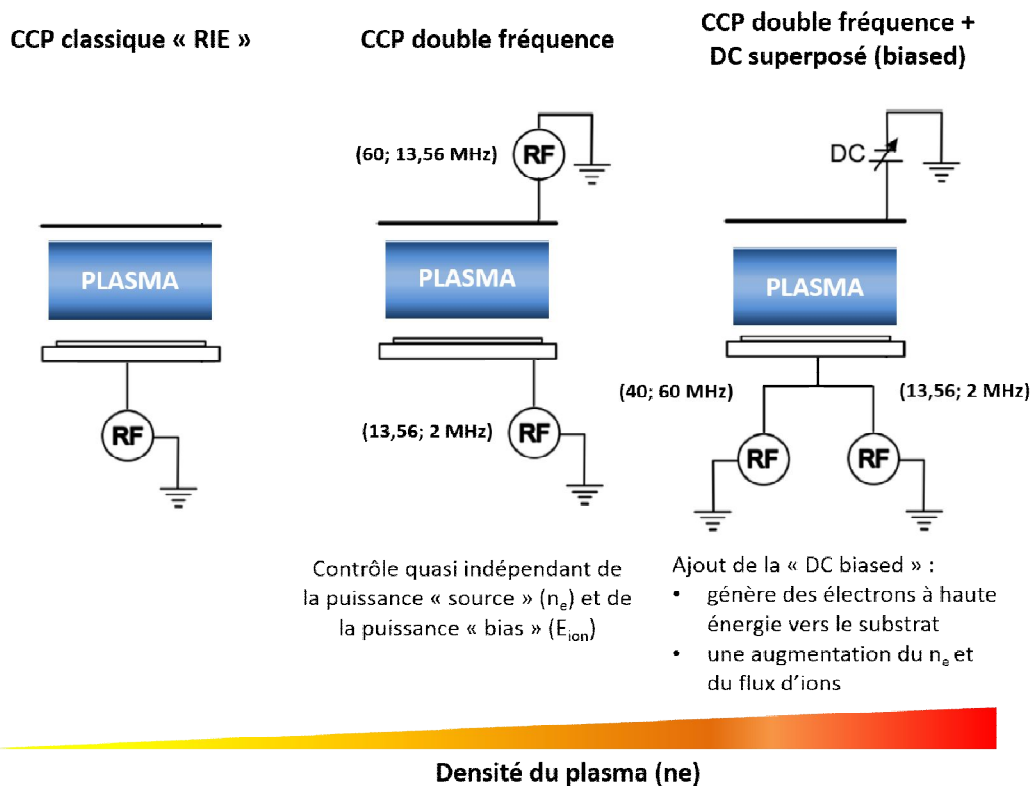


Figure I-5 : Evolution des réacteurs de gravure pour les gravures de diélectriques (contacts) en microélectronique

Dans cette optique une évolution des réacteurs de gravure a été réalisée en parallèle de la miniaturisation des dispositifs (contact) (cf. figure I-5). Nous avons vu que l'une des caractéristiques des réacteurs CCP classiques était un couplage entre le flux d'ions et l'énergie des ions. Dès lors une augmentation de puissance se traduit par une augmentation conjointe de la densité du plasma et de l'énergie des ions. La nécessité pour les procédés de gravure de posséder une plus haute densité de plasma pour atteindre les spécifications en termes de dimension des structures à graver a conduit l'utilisation de plasmas à plus haute densité. Toutefois l'augmentation de l'énergie des ions qui en résulte a entraîné une baisse de la sélectivité des procédés et un endommagement accru des surfaces (fond de contact, masque,...). Pour pallier cette problématique, des générateurs à plus haute fréquence (60 MHz, 80 MHz,...) ont été introduits pour permettre une augmentation de la densité du plasma et par conséquent une baisse de l'énergie des ions (cf. figure I-6). Toutefois l'augmentation de la fréquence des générateurs entraîne une augmentation des effets de peau ou d'ondes stationnaires qui dégradent l'uniformité des plasmas (n_e , E_{ion}) [A.Per2010].

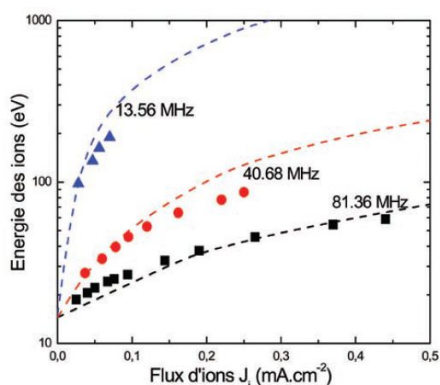


Figure I-6 : Modélisation (---) et mesures expérimentales (symboles) de l'énergie des ions et du flux d'ions (J_i) dans un réacteur CCP classique [A.Per2010]

De plus, la complexification croissante des procédés de gravure (nombre d'étapes, nombre de matériaux en présence) a nécessité d'obtenir une plus grande fenêtre de paramètres plasmas (n_e , E_{ions}). Ainsi pour pouvoir contrôler quasi-indépendamment la densité et l'énergie des ions, des réacteurs CCP avec deux générateurs possédant deux fréquences différentes ont été introduits. Par conséquent une fréquence basse (par exemple dans notre réacteur de gravure $f_{basse} = 12,88$ MHz) permet de « contrôler » l'énergie des ions et une fréquence haute (par exemple dans notre réacteur de gravure $f_{haute} = 40$ MHz) permet de « contrôler » la densité ions/neutres [R.Bak2013]. Récemment, de nouveaux réacteurs de gravure (typiquement le cas de notre réacteur TEL utilisé pour la gravure des contacts) ont été introduits avec la présence d'une tension continue sur l'électrode supérieure qui accélère les ions vers cette électrode, ce qui génère des électrons qui sont à leur tour accélérés vers le plasma [L.Xu2008]. Ainsi, l'ajout de la tension continue crée un flux d'électrons à haute énergie permettant [L.Che2011B] (cf. chapitre II-B.1) :

- une augmentation la densité électronique et du flux d'ions [L.Che2006]
- d'atténuer les effets de charge (positive) en fond de structures gravés [M.Wat2001]
- une meilleure résistance des résines à la gravure par leur modification [L.Che2006]

D'autres réacteurs (*LAM research*, *Applied Materials*) ont été développés pour obtenir une importante fenêtre de procédé de gravure pour les diélectriques et utilisent l'application de trois générateurs avec trois fréquences différentes [V.Don2013].

D'autres améliorations ont également été apportées pour satisfaire les spécifications des procédés de gravure des diélectriques (contacts/interconnexions). Par exemple des électrodes supérieures en silicium ont été introduites pour permettre dans le cas de plasmas fluorocarbonés une diminution de la densité de F et par conséquent une augmentation du rapport C/F du plasma à travers une consommation de silicium de l'électrode pour former des espèces volatiles SiF_4 [O.Jou1997]. Dans le cas des réacteurs présentés avec la présence d'une tension continue superposé (DC), l'émission dans le plasma de Silicium peut être générée et favorisée par la valeur de la tension de superposition appliquée. Ainsi le silicium émis va réagir avec le fluor du plasma pour permettre une diminution relative des éléments F et CF_x permettant un contrôle du rapport CF_x/F qui influence la sélectivité et le profil de la gravure des diélectriques [K.Yat2010] (cf. figure I-7).

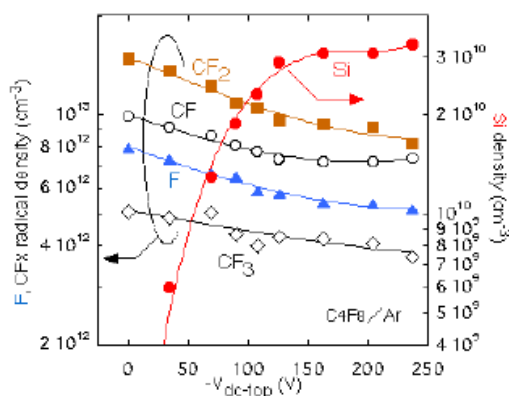


Figure I-7: mesures de la densité des radicaux F, CF_x et Si dans un réacteur CCP en fonction de la tension de superposition (DC) appliquée à l'électrode supérieure du réacteur [K.Yat2010]

3. Mécanismes fondamentaux de la gravure plasma

L'avantage principal de la gravure plasma ou « *Reactive Ion Etching* » (RIE) est la capacité d'associer une gravure à caractère chimique (sélective) et une gravure à caractère physique (anisotrope).

a) Gravure chimique

La gravure chimique correspond uniquement à la réaction entre les espèces réactives (radicaux) et la surface des matériaux à graver. Cette réaction chimique peut être définie par une séquence de quatre étapes élémentaires successives. Dans le cas de la gravure du silicium par un plasma de CF₄, ce cycle de gravure se réalise par [J.Cob1974] :

- La création de radicaux par dissociation des molécules de CF₄

$$\text{CF}_4 + e^- \rightarrow \text{CF}_3 + \text{F} + e^-$$
- L'adsorption des radicaux en surface

$$\text{Si(s)} + \text{F(g)} \rightarrow \text{SiF}_4(\text{s})$$
- La formation de produits de gravure volatils

$$\text{SiF}_4(\text{s}) \rightarrow \text{SiF}_4(\text{g})$$
- La désorption des produits de gravure volatils de la surface

Ce mécanisme de réactions chimiques est régi par la thermodynamique, c'est-à-dire que le bilan énergétique de la réaction doit être favorable (exothermique) pour que la réaction soit spontanée. Cela implique dans le cadre du développement des procédés de gravure que le choix des chimies utilisées doit être corrélé au matériau à graver pour que la réaction soit spontanée et que les produits de réaction soient stables et volatils. Par exemple les matériaux carbonés sont gravés par des chimies à base d'oxygène par la formation de produits volatils CO, CO₂ [M.Har1989]. Dans le cas des matériaux métalliques, par exemple dans le cas des matériaux à base de titane, des chimies chlorées seront privilégiées pour former des produits volatils TiCl₄ [F.Fra1995].

Par conséquent on peut adapter le choix de la chimie pour permettre aux radicaux formés d'être fortement réactifs avec un matériau et faiblement réactifs avec un autre matériau. De cette

caractéristique découle la sélectivité entre deux matériaux pendant la gravure. De ce fait, une importante sélectivité peut être atteinte pour graver une couche en présence d'un masque.

b) Gravure physique

La gravure physique correspond à la pulvérisation des atomes en surface du matériau lorsqu'il est soumis à un bombardement d'ions énergétiques. Lorsque les ions, accélérés par la gaine, atteignent la surface, une partie de leur énergie est transmise aux atomes du matériau qui peuvent être éjectés de la surface si cette énergie est suffisante. Ce processus est quantifié par le taux de pulvérisation qui représente la proportion d'atomes éjectés par ions incidents selon la relation suivante [C.Ste1989] :

$$Y = A \times (\sqrt{E_{ion}} - \sqrt{E_{seuil}})$$

Dans cette équation, le coefficient A correspond à un facteur de proportionnalité qui dépend de l'angle des ions incidents et de la nature du matériau et des ions incidents, E_{seuil} correspond à l'énergie de seuil qui dépend de la nature du matériau cible et de l'ion incident et E_{ion} correspond à l'énergie des ions. La pulvérisation d'un atome de la surface par un ion incident a lieu lorsque $E_{ion} > E_{seuil}$. Pour des énergies d'ions inférieures (de l'ordre de quelques eV), d'autres réactions peuvent se produire à la surface du substrat. Notamment dans cette gamme d'énergie, les ions participent à la migration d'espèces adsorbées (le Fluor suivant l'exemple précédent), au réarrangement de liaisons dans la couche réactive, et à la désorption d'espèces [J.Cob1979].

De cette propriété des ions découle une caractéristique fondamentale des procédés de gravure : l'anisotropie d'une gravure. Toutefois dans ce mécanisme, la sélectivité de gravure est fortement réduite.

c) La synergie ions/neutre

Dans une gravure plasma les avantages de la gravure chimique et physique sont combinés. En d'autres termes, la gravure plasma permet d'obtenir une bonne sélectivité à travers l'effet des radicaux et une gravure anisotrope à travers l'effet des ions. De plus, les vitesses de gravure obtenues par la gravure plasma sont nettement supérieures aux vitesses obtenues par une gravure chimique ou physique. Cette caractéristique a contribué au succès des gravures plasma dans la fabrication des circuits intégrés. En effet le bombardement ionique génère une rupture des liaisons atomiques à la surface du matériau qui favorise l'adsorption des radicaux en surface, la formation de produits volatils et la désorption des produits formés. Ce phénomène de synergie des ions et des radicaux amplifie les réactions en surface et accélère la gravure du matériau [J.CobA1979] et constitue un intérêt pour transférer des motifs de manière sélective et anisotrope.

d) Anisotropie et contrôle de profil

La gravure plasma est caractérisée par la différence de distribution angulaire entre les ions et les radicaux. En effet les radicaux ont un comportement isotrope et permettent une gravure latérale du matériau tandis que les ions accélérés quasi perpendiculairement au matériau par le potentiel de la gaine ont un comportement anisotrope. Il en découle une augmentation de la vitesse de gravure dans la direction verticale par rapport à la vitesse de gravure latérale, ce qui permet d'obtenir une gravure dite anisotrope.

Cependant, la composante latérale de gravure due au comportement isotrope des radicaux et dans une moindre mesure à la dispersion angulaire des ions n'est pas négligeable. Pour minimiser cette composante latérale de gravure, on a recours à l'ajout d'agents passivants dans la phase gazeuse qui produisent des couches de passivation sur les flancs du motif à travers l'adsorption et le dépôt de molécules. Ces couches de passivation formées sur les flancs du motif matériau vont limiter la gravure latérale et permettre une meilleure anisotropie de la gravure. Par conséquent, la gravure latérale dépend d'une compétition entre le dépôt réalisé par l'adsorption de ces molécules inhibitrices et la gravure initiée par les radicaux (cf. figure I-8).

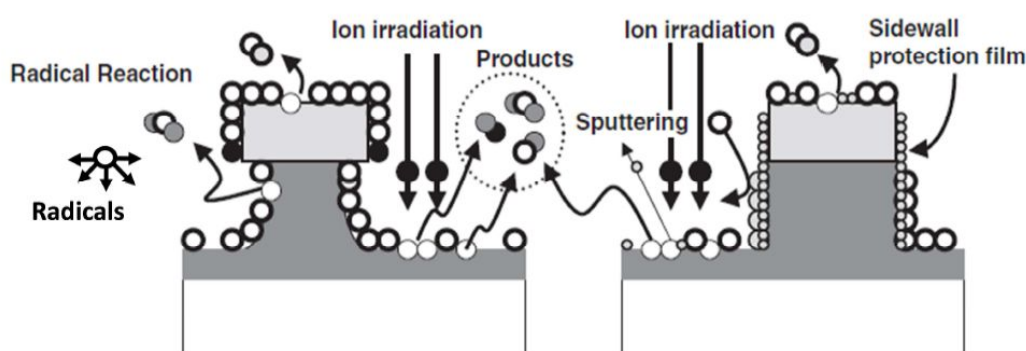


Figure I-8 : Représentation schématisée du mécanisme de gravure anisotrope basée sur la protection des flancs de gravure par la formation d'un film protecteur pour minimiser la gravure latérale initiée par les radicaux
[H.Abe2008]

Ces molécules inhibitrices responsables de la formation de ces couches de passivation peuvent avoir deux origines distinctes telles que [H.Abe2008] :

- Une origine externe au procédé de gravure par l'introduction intentionnelle de molécules passivantes dans la phase gazeuse du plasma. Par exemple pour la gravure des trous de contact, l'anisotropie de la gravure est assurée par l'introduction de gaz fluorocarbonés polymérisants (C_4F_8 , C_4F_6 , CHF_3 , etc....) qui initient la formation d'un dépôt fluorocarboné sur les flancs. Cette couche de passivation protège les flancs de gravure de l'action des radicaux et par conséquent limite la gravure latérale.
- Une origine interne au procédé de gravure par des dépôts de produits de gravure peu volatils issus du matériau à graver ou du masque qui viennent se redéposer sur les flancs du motif à graver. On peut citer l'exemple de la gravure des grilles en silicium en plasma $HBr/Cl_2/O_2$. Dans ce cas, une couche de passivation est formée sur les flancs de gravure par des dépôts SiO_xCl_y .

Cette compétition dépôt/gravure est un paramètre essentiel des procédés de gravure pour obtenir une bonne anisotropie. Par conséquent le développement des procédés de gravure nécessite une compréhension fine des mécanismes de passivation.

Dans le domaine de la gravure de contact, une modification du flux ions/neutres et de la distribution des ions est susceptible d'entraîner des déformations des profils de gravure. Le tableau I-2 détaille les principaux types de déformations susceptibles de se produire dans les procédés de gravure. Dans ce

tableau, les images de microscopie à balayage qui illustrent ces déformations sont issues d'un cours MNE de Erwine Pargon [E.Par2010] :

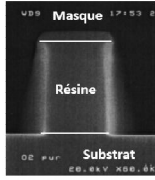
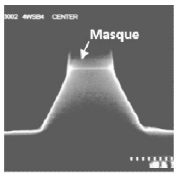
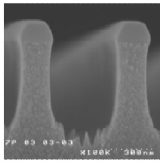
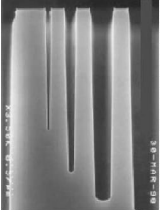
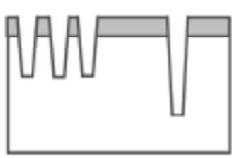
Phénomènes	Undercut	Tapered	Bowing	ARDE	Loading
origine	Déficit de passivation sur les flancs de structure	<ul style="list-style-type: none"> Excès de passivation Erosion du masque 	Déflexion des ions : <ul style="list-style-type: none"> par les flancs du masque par des effets de charge 	Limitations du transport des ions et/ou des neutres	Dépendance de la consommation des espèces réactives selon la surface
Conséquences paramétriques	Perte d'anisotropie		Perte d'anisotropie par l'impact des ions sur les flancs des structures	Variation de la vitesse de gravure suivant l'aspect de forme	Variation de la vitesse de gravure
Conséquences morphologiques					

Tableau I-2 : Résumé des principales déformations des motifs observés lors de la gravure des motifs de contacts

Dans les états de l'art des chapitres de résultats suivants, certaines de ces déformations feront l'objet d'une description plus approfondie.

C. Contexte des contacts MEOL

1. La réalisation des motifs des contacts

Historiquement, les contacts étaient considérés comme étant du BEOL. Toutefois, à partir du nœud 14 nm, la complexification des circuits intégrés entraîna l'apparition d'une nouvelle couche d'interconnexion au-dessus des contacts traditionnels. Dès lors, les contacts représentent un défi de plus en plus important dans la fabrication des circuits intégrés et l'industrie de la microélectronique décida de nommer les deux couches de contacts « *Interconnect layer* » ou MEOL [A.Str2013]. La figure I-9 situe le MEOL dans l'architecture d'une structure SRAM.

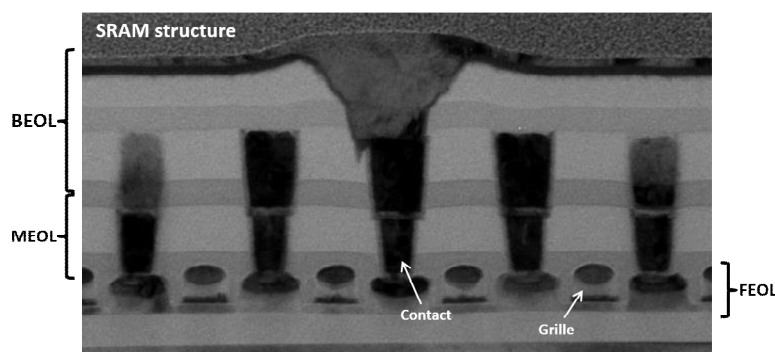


Figure I-9 : Image TEM des contacts MEOL et le premier niveau d'interconnexion du BEOL pour la technologie 14FDSOI

Un contact est un plot métallique entouré de diélectrique. Dans notre cas, comme le montre la figure I-10 ci-dessous, le métal qui constitue le contact est du tungstène (W), et le diélectrique est du Si_3N_4 et du SiO_2 .

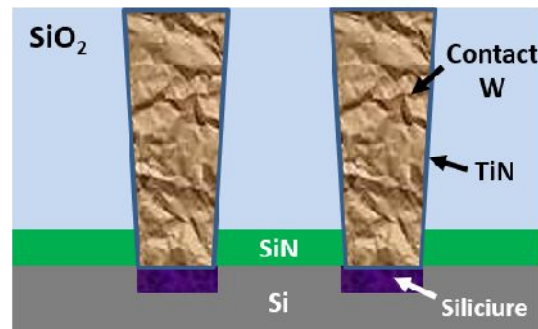


Figure I-10: Représentation schématique d'un contact formé après métallisation

L'empreinte des contacts est réalisée avec une approche dite « *top down* ». Après dépôt de l'empilement des matériaux qui isoleront les contacts (Si_3N_4 et SiO_2), l'empreinte des contacts est définie par le transfert par gravure dans ces matériaux de l'image d'un masque réalisé par photolithographie. Par la suite, les contacts sont réalisés par le dépôt d'un empilement métallique TiN/ tungstène (W) au-dessus de chaque électrode du transistor pour établir une interconnexion. Le fin dépôt de TiN nommé « *barrière* » joue un double rôle, de couche d'adhérence du W et de couche barrière à la diffusion des espèces fluorées pouvant résulter du dépôt de W à base de WF_6 . A l'interface entre le métal du contact et le matériau semiconducteur (polysilicium pour la grille et Si ou SiGe dopé dans les cas de la source et du drain), un alliage métal/semiconducteur est formé. Cette couche est nommée siliciure (dans le cas où le semiconducteur est à base de silicium) et permet de diminuer la résistance spécifique du contact à l'interface dans l'optique de diminuer la résistance en série du transistor (*i.e* la résistance des sources et drains et de leurs extensions sous les espaceurs et la résistance des contacts).

A *STMicroelectronics*, pour les technologies 14FDSOI, les dimensions finales du contact qui relie les zones actives à la première ligne de métal BEOL sont de 75 nm en hauteur et de 26 nm en largeur. **Notre sujet se concentre sur les étapes de gravure de la réalisation de l'empreinte des contacts sur les zones actives.** Par la suite, nous allons décrire la technique de gravure par plasma qui intervient dans la réalisation de ces empreintes et les mécanismes sur lesquelles elle repose.

2. Problématique des contacts du MEOL

Les contacts du MEOL permettent la connexion entre les électrodes du transistor et la première ligne de métal (M1) comme le montre la figure I-11 ci-dessous.

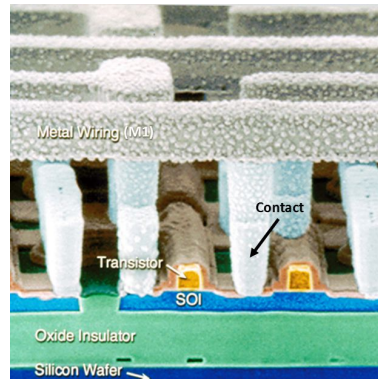


Figure I-11 : Représentation en vue de coupe d'un circuit intégré sur substrat SOI jusqu'au niveau métal 1 (M1) pour un nœud sub-100 nm [Com]

La réduction de la taille des transistors nécessite une réduction de la taille des contacts. Quelle que soit la génération de transistors, la plus petite dimension entre deux transistors (« *gate pitch* ») est identique à la plus petite dimension entre deux contacts successifs dans une direction donnée. Cette dimension peut avoir plusieurs dénominations dans la littérature telles que « *contacted poly pitch* » ou « *contacted gate pitch* » que l'on nommera plus simplement le « *pitch* » du contact dans la suite. L'industrie de la microélectronique requiert une réduction d'environ 30 % du pitch des contacts à chaque nouvelle génération de transistor (cf. figure I-12). A partir du nœud 32 nm, la réduction du pitch des contacts a été revue à la baisse et n'est plus que de 20 % à chaque nouvelle génération [M.Boh2014] pour atteindre dans le cas du nœud technologique 14 nm une valeur requise de 90 nm (14FDSOI).

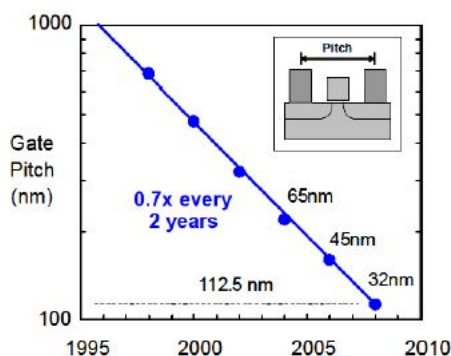


Figure I-12 : Evolution du pitch du contact en fonction du nœud technologique (Intel) [X.Pac2009]

Par conséquent, à chaque génération de transistor, les dimensions physiques de la grille (L_g), du contact mesuré à mi-hauteur (L_{con}) mais aussi de l'espacement entre la grille et le contact (L_{pc}) nécessitent d'être redimensionnés. Au final, le pitch du contact peut s'exprimer de la manière suivante ; Pitch du contact = $L_g + 2L_{pc} + L_{con}$ (cf. figure I-13).

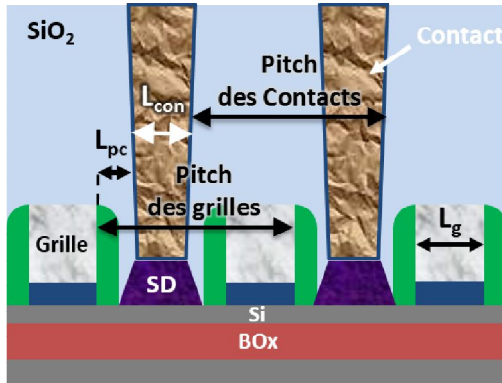


Figure I-13 : Représentation de la grille et des contacts pour la technologie 14FDSOI

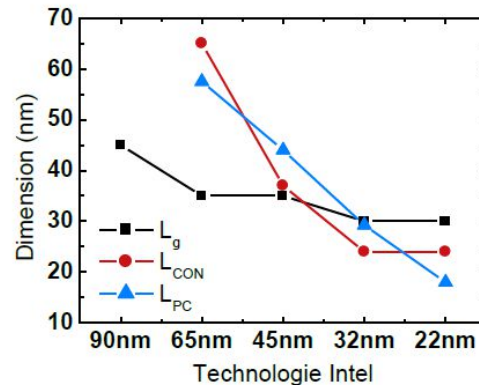


Figure I-14 : Evolution des dimensions L_g , L_{con} et L_{pc} selon le nœud technologique (90 nm-22 nm) [H.Nie2014]

L'évolution de ces dimensions par rapport au nœud technologique (90-22 nm) montre que la largeur des contacts a subi une diminution importante à chaque génération de transistor (cf. figure I-14) [X.Pac2009, H.Nie2014]. De plus on constate, à partir du nœud technologique 65 nm, que la diminution de la largeur des contacts est plus importante que celle de la grille. De la même manière, on constate que la contrainte de miniaturisation s'est déplacée sur l'espacement entre les contacts et la grille avec un espace requis inférieur à 20 nm pour les nœuds inférieurs à 32 nm. Depuis une dizaine d'années, la miniaturisation des contacts est devenue plus complexe pour permettre un accroissement de la densité des transistors sur une même puce. Par la suite, nous allons discuter des effets de l'importante miniaturisation de la dimension des contacts et de l'espace entre les contacts que ce soit en termes de performances, d'architecture ou sur les étapes de fabrication.

a) Effet de la miniaturisation sur les paramètres électriques du transistor

La diminution de la largeur des contacts et de l'espacement entre la grille et les contacts n'a pour d'autres effets que d'augmenter respectivement la résistance des contacts et la capacité entre la grille et les contacts. Dans la fabrication des circuits intégrés, ces résistances et ces capacités dites « parasites » ont longtemps été considérées comme négligeables par rapport aux valeurs intrinsèques du transistor. Toutefois, pour permettre une amélioration des performances électriques du transistor à chaque nœud technologique, une forte diminution de la résistance et de la capacité intrinsèque du transistor ont été requises et réalisées. Par conséquent, les effets parasites sont devenus de plus en plus critiques au fur et à mesure que la taille des transistors diminuait. A partir du nœud 45 nm, ces effets parasites sont devenus non-négligeables par rapport aux valeurs intrinsèques de résistance et de capacité des transistors et on craignait qu'ils deviennent prédominants pour les nœuds sub-20 nm comme le montre la figure I-15.

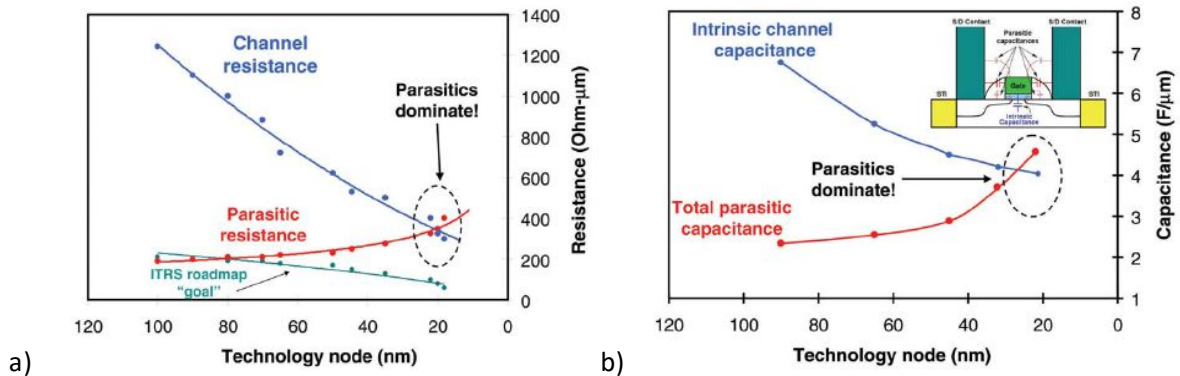


Figure I-15 : Estimation de la a) résistance et b) de la capacité parasite et du canal d'un transistor CMOS en fonction du nœud technologique [S.Tho2006]

Ainsi, pour temporiser l'augmentation des effets parasites dus à la miniaturisation des transistors, plusieurs mesures ont été introduites dans l'architecture des contacts comme :

- l'introduction de siliciure avec des résistances de plus en plus faibles comme les siliciures de NiPtSi [M.Ozt2005] introduits à partir du nœud technologique 65 nm à *STMicroelectronics*. Etant donné que le procédé de siliciuration consomme des atomes de silicium, il est souvent associé ; dans le cas de substrat FDSOI, à des sources et des drains surélevés pour éviter un amincissement du substrat ou une siliciuration du canal.
- l'introduction de nouveaux matériaux d'espaceurs avec des permittivités diélectriques de plus en plus faibles [E.Hua2008]. Pour la technologie 14FDSOI à *STMicroelectronics*, des espaceurs de type SiCN ou SiBCN ont été implémentés pour leur faible permittivité diélectrique [R.Bla2014].
- des contacts en forme de tranchées ou allongés pour compenser l'augmentation de résistance initiée par la diminution de leur largeur [S.Tho2006]. Pour la technologie 14FDSOI, des contacts à la forme allongée presque rectangulaire sont introduits avec une largeur de 26 nm horizontalement et 70 nm dans le sens vertical.

De plus, la réduction de l'espace entre les contacts et la grille augmente la probabilité de réaliser des courts-circuits entre le contact et la grille. En effet, ces phénomènes peuvent être causés par des désalignements des motifs initiés lors de l'étape de lithographie qui conduisent à un perçage de la couche d'arrêt pour atteindre la grille durant la gravure de l'empilement du contact (phénomène appelé « *punch-through* ») [J.Kim2000]. Pour minimiser ce risque, la fabrication des contacts requiert un contrôle plus accru de la définition des motifs par lithographie et une gravure plus sélective du SiO₂ par rapport aux matériaux des espaceurs. Par conséquent, la miniaturisation des contacts n'a pour d'autres effets que d'induire des contraintes de plus en plus importantes sur les procédés de lithographie et de gravure.

b) Les limites de l'étape de lithographie

La réduction du pitch des contacts et les nombreuses modifications dans l'architecture et la forme des contacts qu'elle requiert, nécessitent une amélioration de la résolution des motifs. En lithographie, la résolution est un terme qui désigne le plus petit intervalle possible entre deux motifs de résine

photosensible. Théoriquement, un des leviers pour améliorer la résolution est de diminuer la longueur d'onde du faisceau optique utilisé pour insoler la résine. Ainsi, les longueurs d'onde utilisées en lithographie optique ont été progressivement réduites passant de 436 nm en 1970 jusqu'à atteindre 193 nm à la fin des années 90. A partir du nœud 45 nm, la taille des motifs visés a nécessité l'introduction d'une nouvelle technique : la lithographie 193 nm à immersion notée couramment *i193 nm*, qui permet d'augmenter l'ouverture numérique et d'améliorer ainsi la résolution [R.Bac2007]. Cependant, la lithographie *i193 nm* a atteint ses limites depuis le nœud technologique 32 nm ce qui a conduit à un net ralentissement de la miniaturisation des contacts (cf.figure I-14). Des stratégies de lithographie alternatives telles que l'extrême UV (EUV) ou la lithographie par faisceau d'électron (appelé *e-beam*) [J.Jus2015] sont en cours de développement mais représentent un coût élevé ou ne sont pas matures pour être industrialisées dans les procédés de fabrication des contacts. Pour atteindre la résolution requise pour imprimer les motifs des contacts, la plupart des entreprises se sont tournées vers la solution alternative que représente le « *double patterning* » pour le nœud technologique 14 nm. Les procédés de double patterning permettent de doubler la densité du motif défini en utilisant la lithographie *i193nm*. Cette technique a l'avantage de définir des structures avec une résolution inférieure à celle dont sont capables les équipements de lithographie actuels sans d'importants changements dans les procédés de fabrication et avec un coût de procédé relativement acceptable. Par conséquent, la réduction conjointe de la dimension des contacts et de l'espacement entre la grille et les contacts nécessite d'utiliser des techniques de double patterning pour la fabrication des contacts.

c) Une complexification des procédés de gravure

L'évolution des techniques de lithographie, de l'architecture et de la dimension des contacts n'a pas été sans conséquence pour les procédés de gravure. Tout d'abord, l'utilisation de plus faibles longueurs d'ondes en lithographie a contraint l'incorporation de nouvelles résines plus sensibles et une réduction de l'épaisseur de ces résines (budget résine) pour pouvoir imprimer les motifs dans la résine. Ces résines sont moins résistantes aux procédés de gravure, ce qui est critique pour la gravure des motifs de contacts. En effet, dans des cas où la sélectivité entre le matériau à graver (principalement le SiO₂) et le masque en résine est trop faible, on se retrouve dans l'incapacité de transférer le motif dans l'ensemble de l'empilement du contact. Pour éviter ce problème, on utilise un masque supplémentaire (on parle de masque dur) qui est plus résistant aux procédés de gravure de l'empilement du contact (principalement du SiO₂). Au final, cette solution permet de transférer le motif de la résine dans ce masque « *dur* » par un procédé de gravure et d'utiliser ensuite ce masque « *dur* » pour la gravure des matériaux de l'empilement du contact (cf.figure I-16).

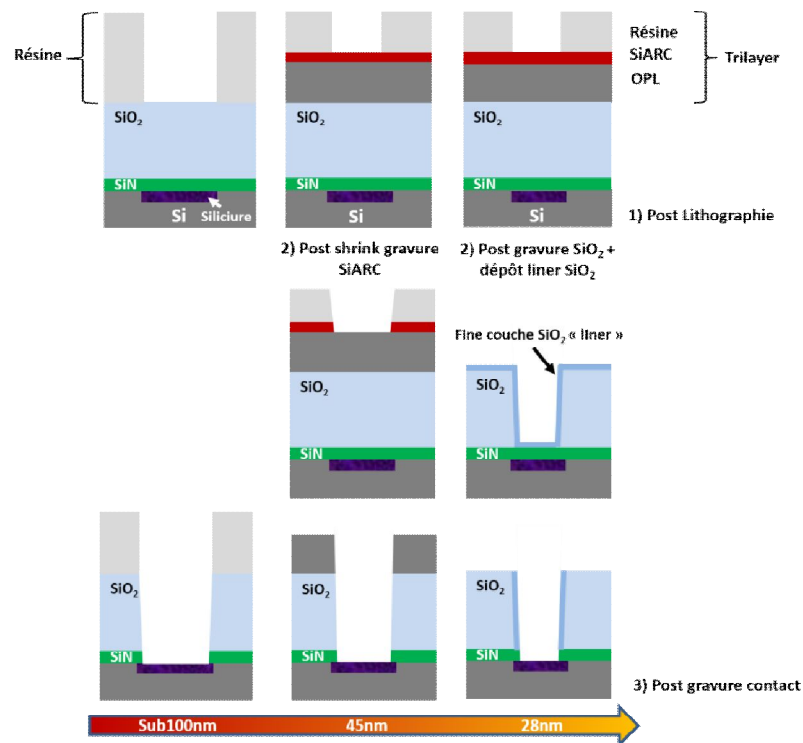


Figure I-16 : Evolution de la stratégie de masquage pour la gravure des contacts entre les nœuds 90 nm et les nœuds 28 nm

La figure I-16, représente l'évolution de la stratégie de masquage pour la gravure des contacts entre les nœuds 90 et 28 nm.

Ainsi, on peut voir que la solution utilisée pour le nœud 45 nm consiste à intégrer dans le procédé de gravure des contacts **des masques dits tri-couches ou « tri-layer »** constitués d'une couche organique de type carbone amorphe nommé OPL (*Organic Planarizing Layer*) ou carbon layer (CL) qui constituera après le transfert du motif le masque « dur », et d'une couche de SiARC (*Silicon Anti-Reflective Coating*) constituée principalement de silicium et qui sert à la fois de couche anti-reflective pour le procédé de lithographie et de couche intermédiaire pour le transfert des motifs dans l'OPL. La résine photosensible constitue la troisième couche. Les motifs sont définis dans cette dernière couche par lithographie [M.Dar2007, S.All2002]. Ainsi l'empilement OPL/SiARC/résine définit le tri-layer. Généralement, la couche de SiARC est gravée par des plasmas fluorocarbonés à base de CF_4 tandis que l'OPL est gravé par des plasmas oxydants (O_2 , O_2/N_2 , O_2/SO_2 , ...) [M.Har1994, K.Pae2002, M.Pon1994] ou réducteurs (H_2 , NH_3 , N_2/H_2 , ...) [D.Fua2003].

En parallèle, pour supporter la réduction des dimensions des contacts, des procédés de « shrink » consistaient à réduire la taille des motifs au cours de la gravure de la couche de SiARC comme le montre la figure I-16. Dans cet objectif, des gravures qui favorisent la polymérisation des flancs de SiARC ont été développées pour obtenir des profils de SiARC plus pentus au cours de la gravure du type CF_4/CHF_3 .

Pour l'introduction du nœud 28 nm à *STMicroelectronics*, la solution pour réduire le CD des contacts consistait à réaliser après la gravure de la couche principale de SiO_2 un retrait du masque d'OPL résiduel en chimie oxydante et un fin dépôt de SiO_2 de quelques nanomètres comme l'illustre la figure I-16. Par la suite, une gravure sélective au SiO_2 de la couche de SiN en fond de contact était réalisée pour terminer le

transfert du motif jusqu'au siliciure. Cette technique permet de réduire la dimension critique (CD) finale des contacts de quelques nm (environ 2 nm) et d'obtenir une meilleure uniformité des contacts.

3. La solution technologique de double patterning pour la gravure des contacts 14FDSOI

Dans notre cas, le motif de contact requis est impossible à réaliser en une seule lithographie. En effet la densité et la géométrie des contacts (oblong) pour le noeud technologique 14 nm impose une complexité qui est difficile à supporter pour l'étape de lithographie en termes de résolution et pourrait induire une trop grande variabilité dans les motifs. A l'heure actuelle, il existe deux principales techniques de double patterning nommées « *litho-etch-litho-etch* » (LELE) [S.Pau2000], et « *self-aligned double patterning* » (SADP) [B.Meb2010]. Particulièrement la technique de LELE repose sur la décomposition du motif souhaité en deux géométries de masques obtenues par l'alternance de deux expositions, avec entre chaque exposition une étape de gravure (cf. figure I-17). Toutefois, la technique de double patterning impose un coût et un temps de procédé plus important à cause de l'utilisation de multiples masques (deux dans notre cas) pour définir un seul motif dans l'empilement du contact.

Stratégie de double patterning (LELE) pour les contacts 14FDSOI

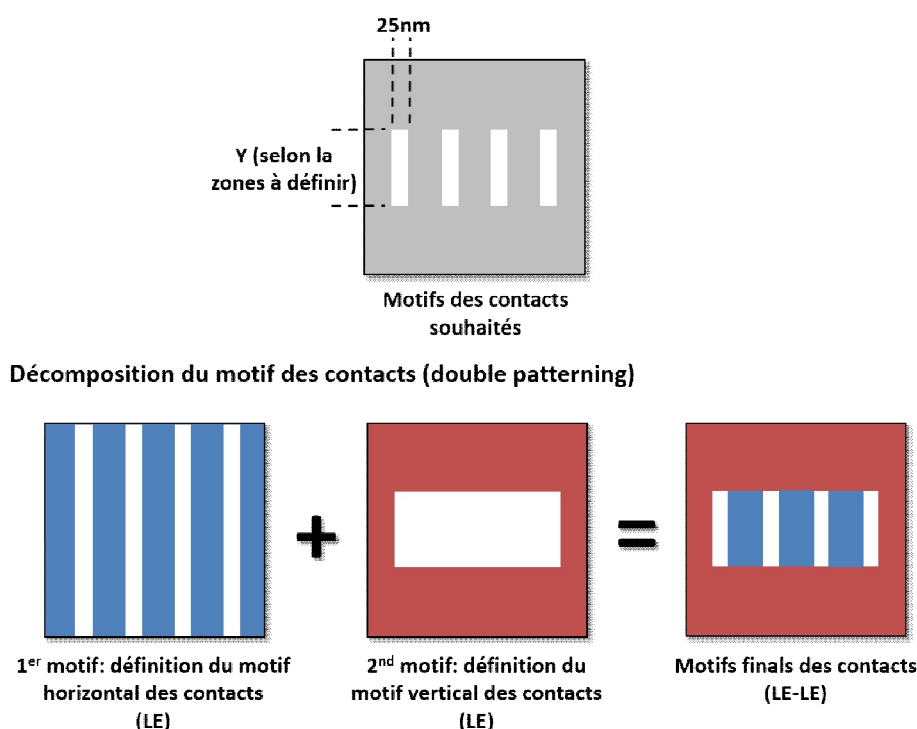


Figure I-17 : Stratégie de double patterning LELE pour le nœud 14FDSOI à *STMicroelectronics*

Pour le nœud 14 nm à *STMicroelectronics*, la solution LELE a été choisie. Elle consiste à réaliser les motifs du contact oblong par un motif en forme de lignes définies dans un premier masque dur qui permet d'imposer le CD des contacts dans la direction horizontale ($30 \text{ nm} \pm 4 \text{ nm}$) et par un motif de forme rectangulaire dans un second masque dur qui permet de définir les zones des contacts pour le dessin du circuit et le CD du contact dans la direction verticale (environ $70 \text{ nm} \pm 6 \text{ nm}$ dans les zones d'oscillateurs en anneaux) (cf. figure I-17). Par conséquent, l'intersection entre les lignes et le rectangle forme les motifs des contacts souhaités. Toutefois, une étape de lithographie et une étape de gravure dans un masque dur sont nécessaires pour définir chacun de ces motifs. La nature du masque dur dans lequel seront définis ces motifs est adaptée à la dimension et à la forme du motif à définir.

a) Stratégie de masquage pour le motif en ligne (masque dur de TiN)

Le motif en ligne détermine la dimension la plus critique en termes de dimensions et de résolution pour la lithographie. Pour la définition de ce motif, on utilise une lithographie avec une résine négative. Dans ce cas, seules les zones non exposées au rayonnement UV (des motifs en forme de lignes non exposés avec un CD de 40 nm espacés de 48 nm) sont retirées pendant le développement de la résine. Pour transférer ce motif dans le masque dur, on utilise tout d'abord un masque tri-layer (Résine/SiARC/OPL) où les couches SiARC/OPL jouent le rôle de masque intermédiaire entre la résine et le masque dur, et permettent la réduction de la dimension du motif de ligne pendant la gravure de la couche de SiARC pour atteindre un CD de motif de 30 nm au bas du masque dur. Pour avoir une faible épaisseur de masque, le choix s'est porté sur un masque dur de TiN qui présente une importante sélectivité avec les

plasmas fluorocarbonés (>100). De plus ce masque présente l'avantage de limiter les effets d'ARDE au vue de sa faible épaisseur en réduisant l'aspect de forme obtenu pendant le transfert du motifs dans l'empilement des contacts [M.Sek2001].

La figure I.18 présente la réalisation de la première étape du double patterning pour former le premier masque dur en TiN. Ce masque en TiN est déposé sous la forme d'une couche mince sur l'empilement des contacts à graver, constitué d'une couche de Si_3N_4 et d'une couche de SiO_2 . Par la suite, on dépose un masque Trilayer (OPL/SiARC/Résine) sur le TiN. Après la définition des motifs dans la résine négative photensible par lithographie, on débute par la gravure du masque de SiARC qui va réduire le CD des lignes (procédé de "shrink"). La gravure du masque d'OPL est ensuite réalisée par une chimie à base d'un mélange $\text{Cl}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$. Cette étape est suivie d'une étape de retrait du SiARC. Finalement, le masque métallique est gravé en présence du masque d'OPL pour transférer les motifs. A la fin de la gravure, une étape de retrait de l'OPL en chimie oxydante est réalisée suivi d'une étape de nettoyage chimique "wet" pour éliminer d'éventuels résidus.

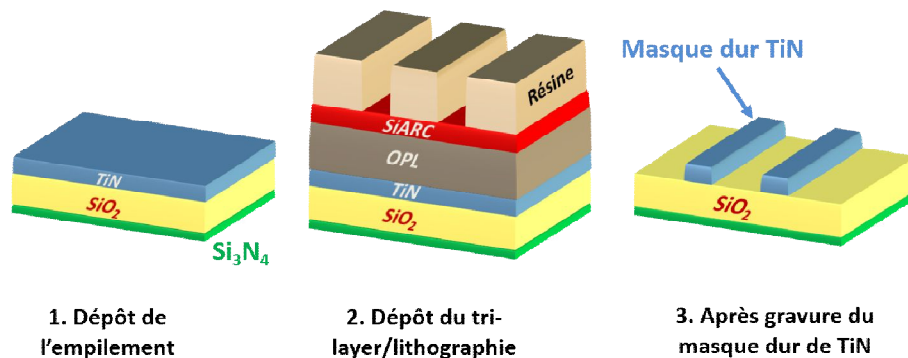


Figure I-18 : Schéma de la première étape du double patterning de la réalisation des contacts 14FDSOI

b) Stratégie de masquage pour le motif rectangulaire (Masque dur d'OPL)

Le motif rectangulaire définit les zones des contacts dans les différents systèmes du circuit intégré (mémoire, logique, oscillateurs, ...) et le CD en longueur des contacts. Cette dimension est moins critique en terme de dimensions et de résolution pour la lithographie. Pour la définition de ce motif, on utilise une lithographie avec une résine positive où les zones exposées au rayonnement UV sont retirées pendant le développement de la résine. Pour transférer ce motif dans le masque d'OPL, on utilise un masque SiARC/résine (cf. figure I-19.2). Cet empilement est déposé par-dessus l'empilement $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{masque dur TiN}$ (TiN HM). Par la suite, le SiARC est gravé en réalisant un « shrink » du motif et le masque SiARC/Résine sert de masque pour transférer le motif à travers l'OPL par une gravure à base de chimie réductrice ou oxydante (cf. figure I-19.2). Cette gravure consomme le masque de résine restant car il se grave facilement par ces chimies réductrices (H_2 , NH_3 , N_2/H_2 , ...) ou oxydantes (O_2 , O_2/SO_2 , O_2/COS).

Au final, la jonction des masques SiARC/OPL et TiN définit le motif des contacts à transférer dans l'empilement de contact $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ (cf. figure I-19.3). Une des particularités de ce double masque réside dans la présence d'un environnement de masques différents (dans la direction horizontale) pour les deux contacts de la périphérie des zones de contacts par rapport aux autres contacts de cette zone (cf. figure

I-19.3). En effet, les motifs des contacts du centre sont délimités horizontalement par le masque de TiN et verticalement par le masque OPL/SiARC tandis que les motifs des contacts à la périphérie de la zone sont définis horizontalement de chaque côté par respectivement un masque OPL/SiARC et de TiN et verticalement par le masque OPL/SiARC.

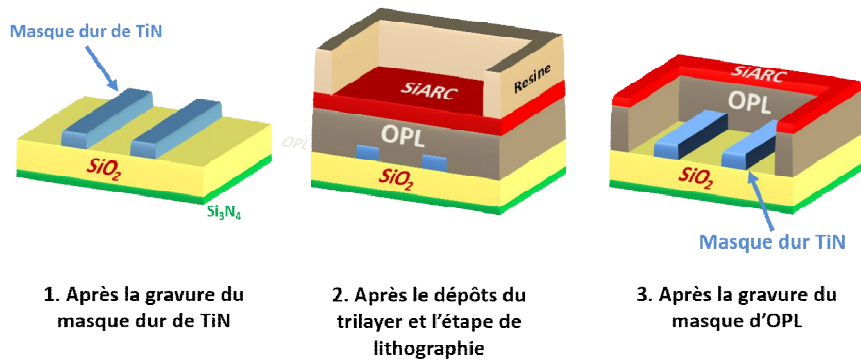


Figure I-19 : Schéma de la première étape du double patterning de la réalisation des contacts 14FDSOI

c) Gravure de l'empilement des contacts par un double masque OPL/TiN

Après avoir gravé le masque de SiARC et d'OPL, les deux masques durs nécessaires au transfert du motif dans l'empilement du contact sont en place (cf. figure I-20.1). Par la suite, le transfert du motif des contacts dans la couche de SiO₂ se réalise en deux étapes de gravure réalisées immédiatement après la gravure de l'OPL. La première étape concerne la gravure de la couche principale de SiO₂ réalisée en chimie fluorocarbonée (CF₄/C₄F₈), qui permet d'ouvrir la couche de SiO₂ et de graver aussi le restant du masque de SiARC au-dessus de l'OPL (le SiARC a une composition proche de celle du SiO₂) (cf. figure I-20.2). Cette gravure doit être sélective au masque d'OPL et de TiN et être suffisamment anisotrope et énergétique pour induire le transfert du motif dans la couche SiO₂. Dans nos procédés, cette étape est nommée « *main-etch (ME)* ». La deuxième étape de gravure du SiO₂ a pour rôle de prolonger le transfert du motif du contact jusqu'à la couche d'arrêt Si₃N₄ et de permettre une uniformisation de la profondeur gravée de l'ensemble des contacts sur la plaque à travers une forte sélectivité avec la couche Si₃N₄ (cf. figure I-20.2). Ainsi, dans nos procédés, cette étape est nommée sur-gravure ou « *over-etch (OE)* ».

Après la gravure de la couche de SiO₂, la couche d'arrêt Si₃N₄ est gravée par un plasma Ar/CH₃F/O₂ (cf. figure I-20.3). Cette gravure doit être très sélective vis-à-vis du SiO₂ pour conserver le CD et le profil des contacts et surtout être très sélective vis-à-vis du siliciure en fond de contact et limiter toute détérioration du siliciure [D.Ris2013]. Par conséquent une relative faible énergie des ions est requise. Finalement, le procédé de gravure de contact se termine par une étape de « *strip* » en plasma d'oxygène qui permet le retrait du masque d'OPL et le nettoyage des surfaces recouvertes de dépôts fluorocarbonés, particulièrement en fond de contact sur le siliciure (cf. figure I-20.4).

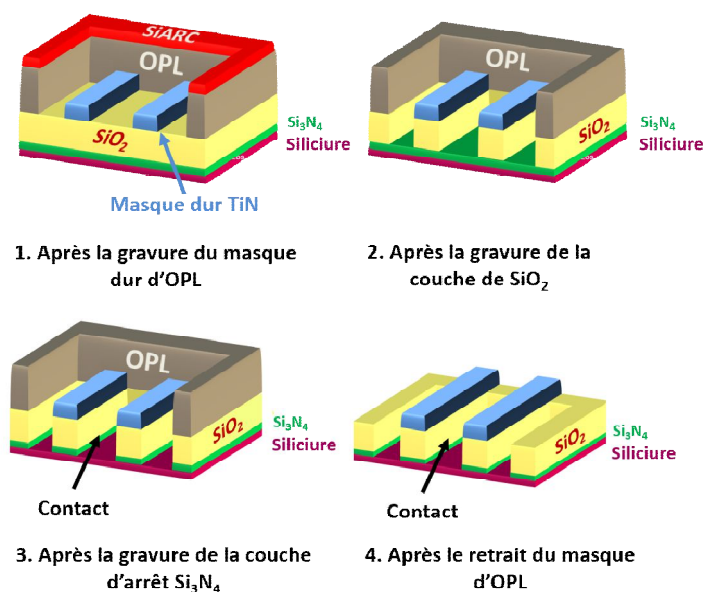


Figure I-20 : Schéma des étapes de gravure des contacts 14FDSOI par un double masque OPL/TiN

Il faut préciser que la définition du masque dur d'OPL et le transfert du motif dans l'empilement du contact par la jonction des deux masques durs sont réalisés successivement dans un seul réacteur de gravure CCP de TEL qui sera décrit dans le chapitre II.

4. Les défis de la gravure contact en double patterning

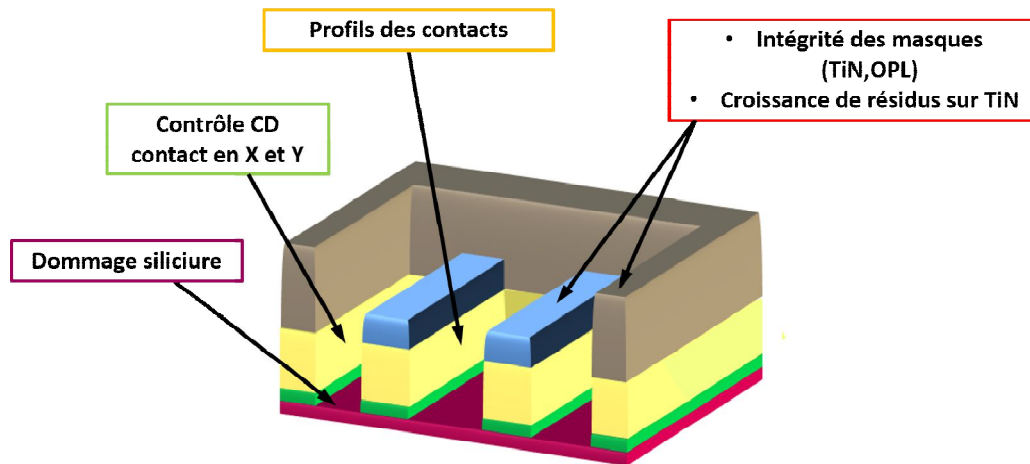


Figure I-21 : Principales contraintes associées à la gravure des contacts en double patterning avec double masque OPL/TiN

Nous avons vu que de nombreuses étapes étaient nécessaires à la gravure des contacts en double patterning. La première étape de patterning permettant la formation du masque dur de TiN est une gravure qui a largement été étudiée dans le domaine du BEOL, qui utilise des masques de TiN pour certaines étapes de formation des interconnexions depuis les générations 65 nm [M.Dar2007, R.Bou2009, J.Duc2010]. Toutefois, le procédé de gravure des contacts en présence de deux masques durs et particulièrement du masque dur de TiN pour atteindre les spécificités requises en termes de géométrie et de dimension pour la technologie 14FDSOI porte de nombreuses problématiques dans la définition des contacts. Au cours de cette thèse nous allons étudier et développer le procédé de gravure des contacts de la deuxième étape du double patterning réalisée dans un réacteur CCP. Dans cet objectif plusieurs des problématiques liées aux spécificités du procédé de gravure des contacts en double patterning sont présentées sur la figure I-21. Ces problématiques sont principalement liées au contrôle dimensionnel des structures à graver par deux masques durs et par l'introduction du masque dur de TiN

1. Gravure du masque d'OPL

Après la gravure du masque de SiARC, la gravure de l'OPL permet de générer le second masque dur du double patterning. Cette gravure définit le CD des contacts dans la direction verticale tout en définissant les zones des contacts dans les différentes structures du circuit. Les dimensions de largeur et de longueur requises pour ce motif peuvent être très différentes selon les structures comme le montre la figure I-22 qui présente les formes de contact dans les zones d'oscillateurs en anneaux (Ring Oscillators – RO) et de mémoire vive statique (Static Random Access Memory – SRAM).

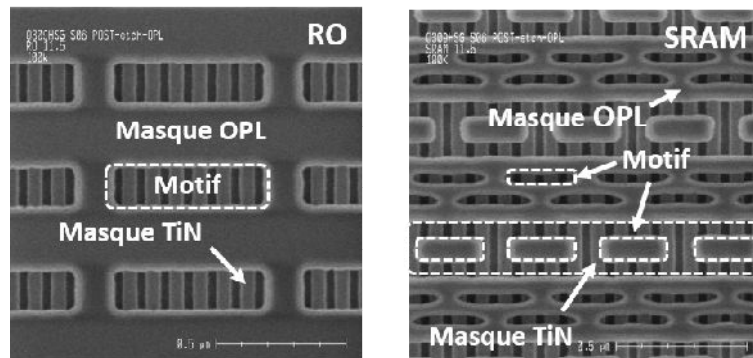


Figure I-22 : Observations SEM en vue de dessus après l'étape de gravure du masque d'OPL dans les systèmes RO et SRAM

Un contrôle des dimensions et des profils du masque durant l'étape de gravure sont nécessaires. Ainsi, le procédé de gravure de l'OPL doit permettre une relative anisotropie de gravure et doit limiter les effets d'« undercut » sous le masque de SiARC et de « bowing » sur les flancs du masque d'OPL. La préservation du masque de SiARC est importante pour transférer correctement le motif dans le masque d'OPL. De plus, au vue de la diversité de motifs requis pour le masque d'OPL selon la zone des contacts à définir, des effets de « microloading » peuvent être suspectés et nécessitent un temps de sur-gravure adapté pour que le masque d'OPL soit complètement ouvert dans toutes les zones sans élargir le CD du motif (cf. figure I-22). Durant la surgravure, la chimie utilisée pour la gravure du masque d'OPL est en interaction avec le masque dur de TiN. Cette chimie de gravure doit être adaptée à la présence du masque de TiN pour conserver sa nature et sa forme dans l'optique d'un transfert correct du motif des contacts dans l'empilement $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$. Ainsi le choix de la chimie de gravure de l'OPL est important dans cette étape et nécessite que cette gravure soit anisotrope et préserve les masques de SiARC et de TiN. Dans ces travaux, nous nous focaliserons sur la gravure des contacts dans les zones des RO. Le chapitre III est dédié à cette problématique à travers l'étude de deux procédés de gravure de l'OPL : en chimie oxydante ou en chimie réductrice.

2. Gravure des couches $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$

Durant le transfert des contacts, la gravure de ces couches doit être anisotrope et très sélective par rapport aux masques durs comme nous l'avons énoncé au paragraphe précédent. Toutefois des facettes peuvent se produire sur les flancs du masque durant la gravure des couches SiO_2 et Si_3N_4 à travers un phénomène de facettage qui peut induire des profils pentus [M.Dar2007]. De plus cette consommation du masque peut provoquer dans le plasma des effluents de gravure issus du masque qui, s'ils sont peu volatils, peuvent se redéposer sur les matériaux et générer des déformations. En effet, dans le domaine du BEOL il a été mis en évidence pour des gravures de low-k (SiOCH) en plasmas fluorocarbonés avec des

masques de TiN que, malgré une sélectivité importante avec le masque, du titane se retrouve dans la phase gazeuse, et vient former des composés de type TiF_x ($x \leq 3$) peu volatils à 60 °C (température à laquelle les gravures sont réalisées pour augmenter la volatilité des sous-produits du masque en TiN par rapport à la température ambiante). Ces sous-produits de gravure TiF_x , peuvent par la suite se redéposer sur les flancs des motifs et conduire à d'importantes distorsions de profil [M.Dar2007, M.Dar2010]. D'autres phénomènes peuvent se produire durant cette gravure, tels que des phénomènes de bowing des flancs du contact. Dans ce type de gravure, des effets d'ARDE peuvent également survenir et nécessiter une gravure avec un flux d'ions/flux neutres suffisamment important [O.Jou1994]. Au final, la gravure doit permettre d'obtenir des profils le plus droit et avec le moins de striations possibles pour permettre après l'étape de gravure et de retrait du masque un bon dépôt de la barrière de titane et un bon remplissage du contact en tungstène. Au chapitre IV, nous montrerons l'impact de l'étape de gravure de l'OPL sur la gravure des contacts dans l'empilement SiO_2/S_3iN_4 et l'impact de la présence du masque de TiN sur cette gravure.

3. Résidus post gravure et traitement après gravure

Avec l'intégration d'un masque en TiN dans la stratégie de masquage des contacts, des résidus à base de titane peuvent être générés après la gravure lors de la remise à l'air par une interaction entre les éléments fluorés formés durant la gravure en surface du TiN et l'air. En effet, dans le domaine des gravures BEOL, il a été mis en évidence que des cristaux à base de titane peuvent se former à la surface des masques de TiN quelques heures après les procédés de gravure des diélectriques en plasmas fluorocarbonés [N.Pos2010] (cf. chapitre V-1). Ces cristaux conduisent à des défauts dans les lignes et vias de cuivre (interconnexions) après les étapes de métallisation. Le temps d'enchaînement entre les étapes de gravure et de nettoyage doit donc être le plus faible possible pour limiter cette croissance. Ainsi de nombreuses techniques ont été développées pour limiter cette croissance [N.Pos2011]. Parmi elles, des traitements post gravure à base de plasma riche en carbone semblent donner les résultats les plus probants en retardant cette croissance de plus de 24 h [R.Bou2009, N.Pos2011]. Le chapitre V est dédié à l'étude de cette problématique dans le cadre de gravure des contacts.

4. Dommages du siliciure

Une problématique des contacts concerne les dommages réalisés en fin de gravure sur le siliciure en fond de contacts. En effet, une modification de la nature du matériau peut être réalisée par une interaction avec les ions (pulvérisation préférentielle du siliciure NiPtSi) et les neutres (fluorination de la surface du siliciure) générés par le plasma fluorocarbonés [D.Ris2013]. Cette modification de la nature du siliciure en fond des contacts peut entraîner une augmentation de la résistance des contacts ce qui est néfaste pour les performances électriques du dispositif. Cette problématique n'est pas discutée au cours de cette thèse même si elle reste un enjeu majeur dans les gravures des contacts.

5. Reproductibilité et uniformité

La problématique des parois du réacteur prend de plus en plus d'ampleur pour les gravures de diélectrique. En effet, dans un plasma à basse pression, la majorité des interactions entre les constituants du plasma ont lieu sur les parois [R.Ram2008]. Par conséquent, les paramètres physico-chimiques du plasma sont fortement dépendants des conditions des parois. Lorsque des espèces peu volatiles se déposent sur les parois des chambres de gravure (espèces fluorocarbonées, produits de

gravure du masque et du matériau ...), les conditions des procédés sont modifiées. Dans l'industrie, il est nécessaire que l'état des parois soit reproductible et par conséquent contrôlé. Ainsi, il est nécessaire que l'effet de chaque étape du procédé sur les parois soit identifié pour pouvoir développer des stratégies de nettoyage adaptées [T.Chev2010]. Dans le cadre des gravures de diélectriques, l'introduction de masque dur de TiN peut entraîner une contamination de la chambre de nature métallique qui peut causer :

- une défektivité durant le procédé de gravure par un re-dépôt d'élément de titane sur la plaque pouvant causer par exemple des phénomènes de micro-masquage durant la gravure du diélectrique [M.Bak2013]. Le phénomène de micro-masquage est un arrêt local de la gravure dû au dépôt de particules très sélectives vis-à-vis du matériau à graver qui se grave de manière anisotrope par rapport à ces particules formant des « pics » denses en surface du matériau.
- une modification des paramètres du plasma par une interaction entre les éléments métalliques et les espèces du plasma (densité d'espèces réactives → vitesse de gravure).

D'autres contaminants formés au cours de la gravure des diélectriques tels que des dépôts fluorocarbonés sur les parois peuvent induire des effets mémoire lors de la gravure d'une autre plaque ou durant les étapes de retrait des masque carbonés (« strip ») qui provoquent une réémission d'éléments fluorocarbonés qui induisent une dégradation des profils de gravure en bord de plaque (non-uniformité). Pour minimiser ces effets :

- la température des parois et de l'électrode supérieure du réacteur de gravure sont maintenues à 150°C
- des stratégies de nettoyage à base d'oxygène sont mises en place après chaque plaque gravée.

Au chapitre IV, la problématique des parois dans les procédés de gravure des contacts sera explorée.

D. Objectifs de thèse

Les paragraphes précédents ont mis en évidence l'importance des contacts dans les circuits intégrés. Pour limiter les problèmes liés à la miniaturisation et l'augmentation de la densité, de nouvelles stratégies de gravure des contacts sont nécessaires. En particulier, les techniques de « *double patterning* » avec l'utilisation d'un masque dur de TiN ont été intégrées dans le procédé de gravure des contacts pour atteindre les spécifications requises par les technologies 14FDSOI en termes dimensionnels (CD) et de géométrie des contacts. Cependant, la gravure de motifs de très petites dimensions par deux masques dits « *durs* » avec particulièrement un masque de TiN apporte de nouveaux challenges technologiques qui doivent être relevés pour continuer la course à la miniaturisation et à la densification des motifs. En effet l'introduction de ce masque laisse supposer que de nombreuses problématiques observées dans le domaine du BEOL pourraient concerner dès lors la fabrication des contacts [N.Pos2015]. Pour cela, toutes les étapes de gravure par plasmas doivent être mieux maîtrisées et optimisées.

L'objectif de cette thèse consiste à caractériser le procédé de gravure des contacts et particulièrement à déterminer l'effet des masques sur la gravure des contacts en termes de contrôle de profils et de CD.

Cette étude se déroule dans le cadre du développement des technologies 14FDSOI à *STMicroelectronics*. La méthodologie d'étude réside dans un premier temps à caractériser les profils des motifs par des techniques de microscopie électronique à balayage avec analyse chimique par analyse dispersive en énergie (EDX), puis dans un second temps à analyser par spectroscopie de photoélectrons X la surface de films sans motifs exposés aux procédés plasma. Ces techniques de caractérisation et les méthodologies utilisées sont décrites au chapitre II.

Dans le chapitre III, nous étudions l'étape d'ouverture du masque dur d'OPL. Pour cela, nous comparons deux procédés de gravure à base de chimies soit réductrices (N_2/H_2) soit oxydantes (COS/O_2). Un procédé en chimie COS/O_2 qui permet d'obtenir les spécificités requises en termes de dimensions pour la gravure du masque d'OPL est également mis au point.

Dans le chapitre IV, nous présentons l'effet de l'étape d'ouverture de l'OPL sur le transfert des motifs de contacts dans l'empilement SiO_2/Si_3N_4 . Ainsi, nous montrons que l'interaction entre les chimies de gravure testées et le masque de TiN impacte la forme et la nature du masque dur, ce qui conditionne les profils de gravure obtenus sur des empilements SiO_2/Si_3N_4 .

Dans le chapitre V, nous traitons de la caractérisation et du développement de traitements post gravure des contacts pour limiter la croissance de résidus métalliques en surface des masques durs de TiN.

Ces travaux constituent la première thèse issue de la collaboration entre *STMicroelectronics*, le LTM et le CEA/Leti concernant la problématique de gravure de contacts. Elle balaye les principaux défis dus à l'intégration de stratégies de double patterning pour les gravures des contacts des nœuds sub-20 nm. Cette thèse s'inscrit dans une collaboration CIFRE avec *STMicroelectronics*, le laboratoire LTM au CNRS et le laboratoire LETI au CEA. Toutes les expériences ont été menées dans un environnement industriel sur des substrats 300 mm fournis par *STMicroelectronics* afin de répondre aux problématiques industrielles.

Bibliographie Chapitre I

- [H.Abe2008] H. Abe, M. Yoneda and N. Fujiwara, "Developments of Plasma Etching Technology for Fabricating Semiconductor Devices," *Japanese Journal of Applied Physics*, 47 (3), 1435–1455 (2008). <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.47.1435>
- [S.All2002] S. Allen et al. "Integrated CD Shrink Methodologies for Contact Etch," *Northern California Chapter of the American Vacuum Society PEUG Symposium*, Sunnyvale, CA (July 2006). <https://www.yumpu.com/en/document/view/33126675/integrated-cd-shrink-methodologies-for-contact-etch>
- [L.Bab2010] L. Babaud, "Developement et optimisation d'un procede de gravure grille polysilicium pour les noeuds technologiques 45 et 32 nm," *Thèse de doctorat à l'Université de Grenoble* (2010). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00668102/document>
- [P.Bez2016] P. Bezard, "Developement de procédés de gravure plasma innovants pour les technologies sub-14 nm par couplage de la lithographie conventionnelle avec l'approche auto-alignée par copolymère à blocs," *Thèse de doctorat à l'Université de Grenoble*, (2016). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01285071/document>
- [R.Bac2007] R. Bachelot, "Nanophotolithographie en champ proche," *Techniques de l'ingénieur. Nanostructures*, (NM 556) (2007). <http://www.techniques-ingenieur.fr/>
- [F.Bai2008] F. Bailly, "Limites imposées par les procédés de gravure plasma lors de la réalisation d'une structure double damascène : rugosité en fond de ligne des diélectriques poreux et intégration des barrières auto-positionnées." *Thèse de doctorat en Sciences des matériaux à l'Université de Nantes*, (2008). <http://www.theses.fr/2008NANT2126>
- [M.Bak2013] M. R. Baklanov et al., "Plasma processing of low-k dielectrics," *J. Appl. Phys.* 113, 041101 (2013). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4765297>
- [J.Bar1948] J. Bardeen and W. H. Brattain, "The Transistor, A Semi-Conductor Triode," *Physics Review*, 74, 230-231 (1948). <http://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.74.230>
- [R.Bla2014] R. Blanc, "Développement et caractérisation de procédés de gravure des espaceurs Si₃N₄ pour les technologies FDSOI," *Thèse de doctorat à l'Université de Grenoble*, (2014). <http://www.theses.fr/s96890>
- [M.Boh2014] M. Bohr, "14nm Process Technology : Opening new horizons," *IDF* (2014). <http://www.intel.com/content/dam/www/public/us/en/documents/technology-briefs/bohr-14nm-idf-2014-brief.pdf>
- [R.Bou2009] R. Bouyssou, "Traitements plasmas Post Gravure pour l'intégration des matériaux SiOCH poreux dans les interconnexions en microélectronique," *Thèse de doctorat à l'Université de Grenoble*, (2009). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00679654/document>
- [M.Bru1995] M. Bruel, "A new Silicon On Insulator material technology," *Electronics Letters*, 31, 14, pp. 1201 (1995). <http://dx.doi.org/10.1049/el:19950805>
- [E.Bou2015] E. Bourjot, "Germanosiliciuration à base d'alliages de Ni et NiPt pour le p-MOS 14nm FDSOI," *Thèse de doctorat à l'Université Aix-Marseille*, (2015). <http://www.theses.fr/s125384>

- [L.Che2006] L. Chen, A. Koshiishi and S. Okamoto, "Ballistic electron RIE," *Northern California Chapter of the American Vacuum Society PEUG/TFUG Annual Symposium*, San Jose, CA (May 2006).
- [L.Che2011B] L. Chen and M. Funk, "DC and RF processing system," *United States Patent Application Publication*, US2011/0070665 A1 (2011). <https://www.google.com/patents/US7993937>
- [T.Che2010] T. Chevolleau et al., "Analyses of chamber wall coatings during the patterning of ultralow- k materials with a metal hard mask: Consequences on cleaning strategies," *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 25, 886 (2007). <http://dx.doi.org/10.1116/1.2738482>
- [J.CobA1979] J. W. Coburn and H. F. Winters. "Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry – An important effect in plasma etching," *J. Appl. Phys.* 50(5), 3189 (1979). <http://dx.doi.org/10.1063/1.326355>
- [J.Cob1979] J. W. Coburn and Harold F. Winters, "Plasma etching—A discussion of mechanisms," *Journal of Vacuum Science & Technology*, 16, 391 (1979). <http://dx.doi.org/10.1116/1.569958>
- [Com] SEM image of a sub-100 nm CMOS transistor, "1974 - Scaling of IC Process Design Rules Quantified," *2014 Computer History Museum*. <http://www.computerhistory.org/semiconductor/timeline/1974-Scaling.html>
- [M.Dar2007] M. Darnon, "Les Procédés par Plasmas Impliqués dans l'Intégration des Matériaux SiOCH Poreux pour les Interconnexions en Microélectronique," *Thèse de doctorat de l'Université de Grenoble*, (2007). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00181477/document>
- [M.Dar2010] M. Darnon et al. "Patterning of porous SiOCH using an organic mask : Comparison with a metallic masking strategy," *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 28, 149 (2010). <http://dx.doi.org/10.1116/1.3276703>
- [V.Don2013] V. M. Donnelly and A. Kornblit, "Plasma etching: Yesterday, today, and tomorrow" *J. Vac. Sci. Technol. A*, 31, 050825 (2013). <http://dx.doi.org/10.1116/1.4819316>
- [J.Duc2010] J. Ducoté, "Limites de l'intégration des masques de gravure et d'un matériau diélectrique hybride pour la fabrication des interconnexions en microélectronique," *Thèse de doctorat à l'Université de Grenoble*, Chapitre 3 (2010). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00668087/document>
- [F.Fra1995] F. Fracassi et al., "Dry etching of titanium nitride thin films in $\text{CF}_4\text{-O}_2$ plasmas," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 13, 335 (1995). <http://dx.doi.org/10.1116/1.579419>
- [D.Fua2003] D. Fuard, "Etude et caractérisation avancées des procédés plasma," *Thèse de doctorat à l'Université d'Orléans*, (2003). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00006610/>
- [M.Har1989] M. A. Hartney, D. W. Hess, and D. S. Soane, "Oxygen plasma etching for resist stripping and multilayer lithography," *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 7, 1 (1989). <http://dx.doi.org/10.1116/1.584440>
- [E.Hua2008] E. Huang et al., "Low- k spacers for advanced low power CMOS devices reduced parasitic capacitances," *IEEE Internationalproceeding SOI conference*, p19-20 (2008). <http://dx.doi.org/10.1109/SOI.2008.4656274>
- [ITRS2011] "ITRS International Technology Roadmap for Semiconductors," (2011-2012). http://www.nist.gov/pml/div683/conference/upload/Diebold_final.pdf

- [O.Jou1994] O. Joubert et al., "Fluorocarbon high density plasma. V. Influence of aspect ratio on the etch rate of silicon dioxide in an electron cyclotron resonance plasma," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 12, 658 (1994). <http://dx.doi.org/10.1116/1.578849>
- [O.Jou1997] O. Joubert et al., "Analyses of the chemical topography of silicon dioxide contact holes etched in a high density plasma source," *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 15, 629 (1997). <http://dx.doi.org/10.1116/1.589305>
- [J.Jus2015] J. Jussot, "Lithographie directe a faisceaux d'electrons multiples pour les noeuds technologiques sub-20nm," *Thèse de doctorat à l'Université de Grenoble*, Chapitre IV (2015). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01235745/>
- [D.Kah1960] D. Kahng and J. Atalla, "Metal Oxide Semiconductor (MOS) transistor demonstrated," *U.S. Patent N°3*, 102, 230 (1960). <http://www.computerhistory.org/semiconductor/timeline/1960-MOS.html>
- [J.Kim2000] J.H.Kim et al., "Plasma enhanced chemical vapor deposition Si-rich silicon oxynitride films for advanced self-aligned contact hole etching in sub-0.25 μm ultralarge scale integration technology and beyond," *The 46th International Symposium of the American Vacuum Society (AVS)* (2000). <http://link.aip.org/link/?JVA/18/1401/1>
- [B.Meb2010] B. Mebarki, "Spacer Based Double Patterning Migration to 2-D lay-out," in *International Symposium on Lithography Extensions*, Kobe, Japan, October 21 (2010). http://www.semtech.org/meetings/archives/litho/8940/pres/DP1_04_Bencherki%20Mebarki.pdf
- [G.Moo1965] G. E. Moore, "Cramming more component onto integrated circuits" *IEEE Solide state circuit newsletter*, 20 (3), 33-35 (1965, Réédité en 2006). http://www.monolithic3d.com/uploads/6/0/5/5/6055488/gordon_moore_1965_article.pdf
- [H.Nie2014] H. Niebojewski, "Contacts auto alignés pour la technologie CMOS 10nm FDSOI," *Thèse de doctorat à l'Université de Lille*, Chapitre I, (2014). <http://www.theses.fr/2014LIL10105>
- [P.Pac2009] P. Packan et al., "High performance 32nm logic technology featuring 2nd generation High-k + metal gate transistors" *Electron Devices Meeting (IEDM)*, IEEE International, 1-4 (2009).
- [K.Pae2002] K.H. Pears, "A new etching chemistry for carbon Hard Mask structures," *Microelectronic Engineerig*, 77, 255-262 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2004.11.010>
- [E.Par2010] E. Pargon, "Advanced Plasma etching," *3h short course , 6th International Conference on Micro & Nano Engineering (MNE)*, Genoa, Italy (September 2010). www.mne2010.org/short.php
- [S.Pau2000] S. Pau et al., "Wavelength-independent optical lithography," *J. Vac. Sci. Technol. B*, 18, 317 (2000). <http://dx.doi.org/10.1116/1.591192>
- [A.Per2010] A. H. Perret, "Effets de la fréquence d'excitation sur l'uniformité du plasma dans les réacteurs capacitifs grande Surface," *Thèse de doctorat à l'Université de Paris*, Chapitre 5 (2010). <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00000837>
- [M.Pon1994] M. Pons, J. Pelletier and O. Joubert, "Anisotropic etching of polymers in SO₂/O₂ plasmas : Hypotheses on surface mechanisms," *J. Appl. Phys.* 75, 4709 (1994). <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/75/9/10.1063/1.355924>
- [N.Pos2005] N. Posseme, "Etude de l'intégration des matériaux à très faible permittivité diélectrique dans une structure damascène pour les filières technologiques CMOS," *Thèse de doctorat à l'Université de Grenoble*, (2005). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00685803/document>

- [N.Pos2010] N. Posseme et al., "Residue growth on metallic-hard mask after dielectric etching in fluorocarbon-based plasmas. I. Mechanisms," *J. Vac. Sci. Technol. B*, 28, 809 (2010).
<http://scitation.aip.org/content/avs/journal/jvstb/28/4/10.1116/1.3456182>
- [N.Pos2011] N. Posseme et al., "Residue growth on metallic hard mask after dielectric etching in fluorocarbon based plasmas. II. Solutions," *J. Vac. Sci. Technol. B*, 29(1) (2011).
<http://dx.doi.org/10.1116/1.3527073>
- [N.Pos2015] N. Posseme, "Plasma Etching Processes for Interconnect Realization in VLSI," *Edité par Elsevier Ltd*, Kinglinton Oxford (2015). <http://www.amazon.fr/Plasma-Etching-Processes-Interconnect-Realization/dp/1785480154>
- [R.Ram2008] R. Ramos, "Interactions entre les plasmas de gravure a couplage inductif et les parois du reacteur," *Thèse de doctorat à l'Université de Grenoble*, chapitre 3 (2008). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00330664/document>
- [D.Ris2013] D. Ristoiu and J. Ducoté, "XPS Characterization of Ni-Pt Silicide Interaction with Contact Etch Plasma and Wet Clean Chemistries," *Plasma Etch and Strip in Microelectronics (PESM)*, 6th International workshop, Louvin (2013).
- [O.Ros2016] O. Ros, "Development and characterization of plasma etching processes for the dimensional control and LWR issues during High-k Metal gate stack patterning for 14FDSOI technologies," *Thèse de doctorat à l'Université de Grenoble*, (2016). www.theses.fr/s95053
- [M.Sek2001] M. Sekine, "Dielectric film etching in semiconductor device manufacturing : Developement of SiO₂ etching and the next generation plasma reactor," *Applied Surface Science*, 192, 270-298 (2002).
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433202000314>
- [C.Ste1989] C. Steinbruchel, "Universal energy dependence of physical and ion-enhanced chemical etch yields at low ion energy," *Appl. Phys. Lett.* 55(19), 1960 (1989). <http://dx.doi.org/10.1063/1.102336>
- [STM] www.st.com
- [A.Str2013] A. J. Strojwas, "Interconnect Manufacturing Challenges for the Most Advanced Technology Nodes," *First IEEE International High Speed Interconnects Symposium*, Dallas, TX, April 30th (2013).
http://sites.ieee.org/sb-utd/files/2013/05/2b_ieee_src_utd_ti_aud_043013.pdf
- [S.Tho2006] S. E. Thompson, "Moore's law: the future of Si microelectronics" *Materials Today*, 9 (6) (2006). <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702106715395>
- [M.Wat2001] M. Watanabe, D. M. Shaw and G. J. Collins, "Reduction of microtrenching and island formation in oxide plasma etching by employing electron beam charge neutralization," *Appl. Phys. Lett.* 79, 2698 (2001). <http://dx.doi.org/10.1063/1.1413726>
- [L.Xu2008] L. Xiu et al., "Diagnostics of ballistic electrons in a dc/rf hybrid capacitively coupled discharge," *Appl. Phys. Lett.* 93, 261502 (2008). <http://dx.doi.org/10.1063/1.3062853>
- [K.Yat2010] K. Yatsuda, "State-of-The-Art Dielectric Etch," *Conference SEMICON BIMS-ASTS*, Beijing, (2010). <http://www.semi.org.cn>
- [M.Ozt2005] M. C. Ozturk and J. Liu, "Source/Drain Junctions and Contacts for 45 nm CMOS and Beyond," *AIP Conference Proceeding*, 788, 222, Richardson TX (March 2005).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.2062966>

II. Dispositif expérimental

Ce chapitre décrit les matériaux, procédés, équipements et techniques utilisés pour caractériser le procédé de gravure des contacts en double patterning. Dans un premier temps nous décrirons l'empilement de matériaux utilisés puis dans un deuxième temps les réacteurs de gravure seront présentés. Finalement, plusieurs techniques de caractérisation ont été employées afin de préciser les mécanismes d'interaction plasma/surface se produisant pendant la gravure des contacts, et seront donc présentées dans ce chapitre.

A. Description de l'empilement et des procédés de gravure des contacts

Dans nos expériences sur le procédé de gravure des contacts nous avons travaillé sur un empilement similaire à celui utilisé en industrie pour les technologies 14FDSOI. Pour mieux comprendre le procédé de fabrication des contacts en double patterning, l'empilement et son évolution durant les deux étapes du double patterning sont décrits sur la figure II-1.

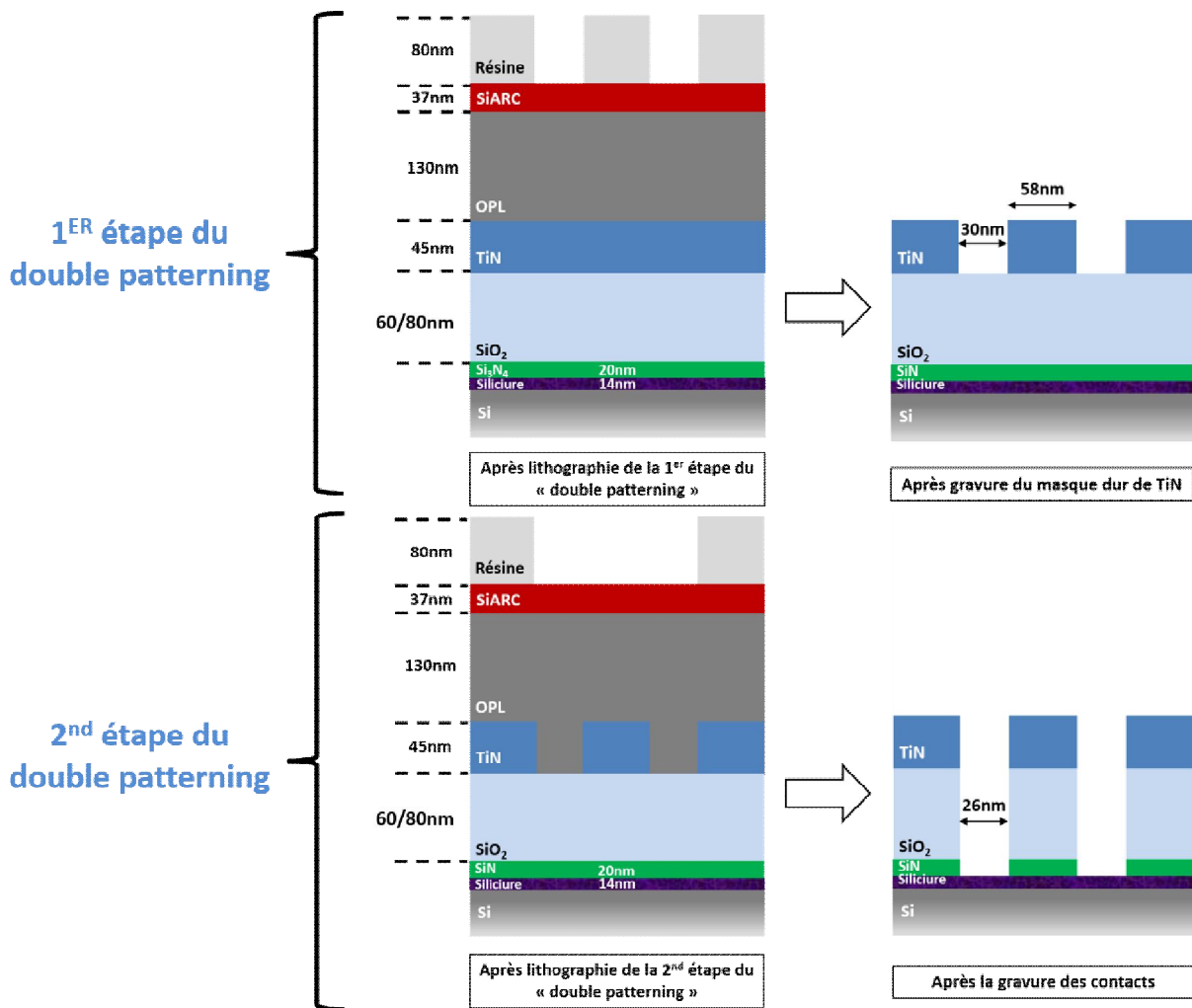


Figure II-1 : Schéma de l'empilement du contact et des étapes principales de la gravure des contacts en double patterning

Dans nos expériences, pour des questions de coûts évidentes, nous avons travaillé sur des substrats de silicium et non des substrats FDSOI. Pour réaliser l'empilement nécessaire à la réalisation de la première étape de double patterning, on commence par un procédé de siliciuration de la surface pour obtenir une couche de siliciure de type NiPtSi d'environ 14 nm qui se réalise en quatre étapes telles que :

- Un dépôt successif d'une couche de Ni(Pt) et de TiN (évite l'oxydation de Ni(Pt)) dans un équipement *ENDURA* de l'équipementier *Applied materials (AMAT)*.
- Un recuit thermique à une température 220 °C dans un équipement *CENTURA* de *AMAT* qui initie un siliciure de phase riche en nickel de type Ni_2Si
- Une gravure sélective par voie humide pour retirer l'excès de Ni(pt) et TiN qui n'a pas réagi
- Un second recuit thermique est appliqué pour atteindre un siliciure avec phase de type NiSi

Par la suite, les couches de diélectrique de Si_3N_4 et de SiO_2 sont déposées par une technique de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD pour *Physical enhanced chemical vapor deposition*)

dans des équipements différents pour une épaisseur de 20 nm pour le Si_3N_4 et de 60 nm ou 80 nm pour le SiO_2 . Le masque métallique de TiN est déposé par PVD (*Physical Vapor Deposition*) à température ambiante dans une plateforme de l'équipementier AMAT. Le tableau II-1 ci-dessous présente les principales caractéristiques de ce dépôt de TiN.

Caractéristique	TiN
Epaisseur (nm)	45
Uniformité (%)	3-4
Stœchiométrie N : Ti	51 : 49
Densité (g.cm^{-3})	4,2
Stress (MPa)	-1000
Résistivité ($\mu\text{ohms.cm}$)	244

Tableau II-1 : Propriétés du masque dur de TiN pour la gravure des contacts

Finalement, le masque dit « *trilayer* » est déposé par centrifugation sur les pistes d'équipement de lithographie : dépôts d'une couche d'OPL (*Organic Planarizing Layer*) de 130 nm, de SiARC (*Silicon-containing Anti Reflective Coating*) de 37 nm et de résine photensible négative de 80 nm. L'OPL est un matériau organique de composition proche de celle d'une résine photosensible (77 % de carbone et 23 % d'oxygène, déterminée par XPS). Le SiARC, utilisé entre autres comme couche anti-réfléctive (pour minimiser la réflexion des ondes lors de l'étape de lithographie), est un matériau de type SiOCH . Finalement, la résine est insolée par lithographie et la première étape de gravure du double patterning pour définir le masque dur de TiN est réalisée dans un réacteur *Kiyo CX* de gravure à couplage inductif [T.Oku2010] de l'équipementier *LAM research*. Le procédé de gravure utilisé est décrit dans le tableau II-2 ci-dessous.

Etape de gravure	Gaz	Pression (mtorr)	Température (°C)	Temps (s)
SiARC	$\text{SF}_6/\text{CH}_2\text{F}_2/\text{N}_2$	5	20	45
OPL	$\text{Cl}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$	5	20	70
Retrait du SiARC	CF_4/CHF_3	4	20	15
TiN	$\text{Cl}_2/\text{Ar}/\text{CH}_4$	15	40	25
TiN surgravure	$\text{Cl}_2/\text{Ar}/\text{N}_2$	25	50	10
Retrait OPL	O_2/N_2	10	50	30

Tableau II-2 : Procédés de gravure de la 1^{ère} étape de « *double patterning* » de gravure des contacts pour les technologies 14FDSOI

La figure II-2 représente une image TEM en vue de coupe des profils du masque après cette première étape de double patterning qui permet de transférer le premier motif en forme de ligne dans la couche de TiN. Ainsi on peut voir que la largeur de l'espace entre les lignes de TiN est d'environ 34 nm et que la largeur des lignes de TiN est d'environ 55 nm.

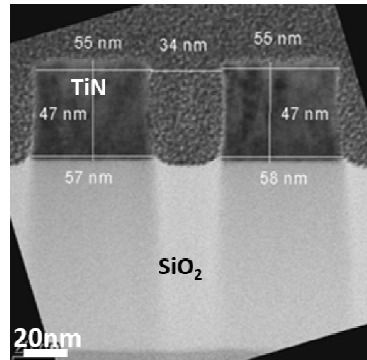


Figure II-2 : Observations TEM après la gravure du masque dur de TiN

La seconde étape de double patterning débute par le dépôt d'un nouveau masque trilayer identique en termes d'épaisseur des trois couches, à ceci près que la résine déposée est une résine photosensible positive. Ensuite la résine est insolée par lithographie pour définir les motifs.

Les substrats ainsi définis sont considérés comme les substrats de base de nos études, et nous n'avons modifié en aucun cas les étapes nécessaires à la fabrication de ces substrats pour cette étude.

La seconde étape de gravure du double patterning pour définir les contacts est réalisée dans un réacteur de gravure *Vigus* de l'équipementier *Tokyo Electron Limited (TEL)* à couplage capacitif qui sera décrit par la suite. La figure II-3 représente une coupe STEM de l'empilement après l'étape de gravure du SiARC et de l'OPL où l'on peut voir la présence des deux masques (OPL et TiN) dans la direction horizontale du motif des contacts, dont la combinaison permet le transfert du motif dans les couches $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$.

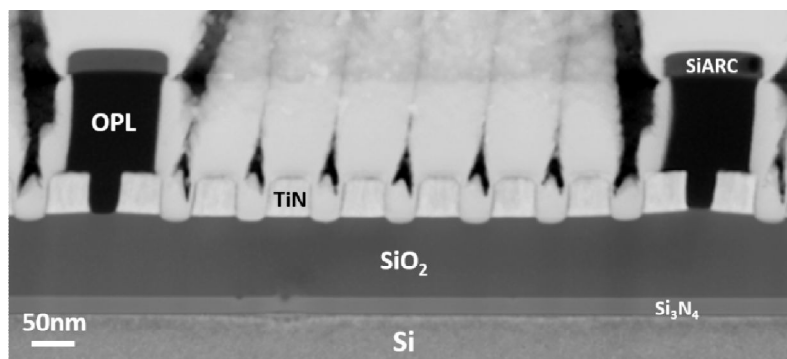


Figure II-3 : Observation STEM après l'étape de gravure de l'OPL de la seconde étape de double patterning de gravure des contacts

Cette deuxième étape du double patterning constitue le thème de cette étude sur la gravure des contacts pour les technologies 14FDSOI. Dans nos études, nous avons étudié plusieurs procédés de gravure des contacts qui diffèrent par le procédé de gravure de l'OPL utilisé : un procédé en chimie N_2/H_2 et deux autres avec une chimie COS/O_2 avec respectivement un rapport $\text{COS}/(\text{COS}+\text{O}_2)$ de 5 % et de 17 %. Pour faciliter la lecture de nos études, nous nommerons par la suite les deux derniers procédés de gravure d'OPL respectivement COS/O_2 (5 %) et COS/O_2 (17 %). Dans le même objectif, le rapport $\text{COS}/(\text{COS}+\text{O}_2)$ sera nommé le rapport COS/O_2 .

Les procédés de gravure utilisés pour réaliser cette étape sont décrits dans le tableau II-3 ci-dessous.

Etape de gravure	Gaz	Pression (mtorr)	Puissance HF (W)	Puissance BF (W)	DC biased (V)	Température (°C)	Temps (s)
SiARC	CF ₄ /CHF ₃	100	750	0	150	20	65
OPL (Procédé N°1)	N ₂ /H ₂ (50 %)	20	700	0	0	20	60
OPL (Procédé N°2)	COS/O ₂ (5 %)	30	500	0	0	20	20
OPL (Procédé N°3)	COS/O ₂ (17 %)	30	500	0	0	20	20
Ouverture du SiO ₂	CF ₄ /C ₄ F ₈	50	500	600	300	60	10
Surgravure du SiO ₂	C ₄ F ₆ /O ₂ /Ar	15	0	2500	300	60	8
Si ₃ N ₄	CHF ₃ /Ar/O ₂	50	200	200	300	20	20
Retrait OPL	O ₂	100	500	0	0	40	30

Tableau II-3 : Procédé de gravure des contacts pour la seconde étape de double patterning pour les trois procédés étudiés. (bleu) avec une ouverture de l'OPL en chimie N₂/H₂ et (vert et rouge) avec une ouverture de l'OPL en chimie COS/O₂ respectivement 5 et 17 %. Puissance HF (puissance appliquée par le générateur haute fréquence) et Puissance BF (puissance appliquée par le générateur basse fréquence)

Il faut préciser que dans nos expériences, la majeure partie des résultats présentés ont été réalisés avec une épaisseur de SiO₂ de 60 nm. Dans ce cas, comme décrit dans le tableau II-3, un temps de gravure du SiO₂ de 10 s a été utilisé. Toutefois pour des raisons de concordance avec les empilements utilisés en industrie, quelques gravures ont été réalisées pour une épaisseur de SiO₂ de 80 nm anciennement utilisée chez *STMicroelectronics*. Dans ce cas, le temps de l'étape d'ouverture du SiO₂ a été modifié vis-à-vis de l'épaisseur plus importante et imposé à 18 s. Dans le chapitre IV dédié au transfert des motifs dans les couches SiO₂/Si₃N₄, nous précisons clairement les expériences réalisées avec une épaisseur de 80 nm.

Pour cette étude, les gravures ont été réalisées aussi bien sur des plaques comprenant la structure des motifs des contacts (cf. figure II-1) que sur des pleines plaques de matériaux de l'empilement des contacts (TiN, OPL) dans le cadre de la compréhension des mécanismes d'interaction entre les plasmas et les matériaux utilisés. Dans le cas de pleines plaques, l'épaisseur des matériaux déposés est équivalente à celle utilisée dans l'empilement de gravure des contacts.

A présent, nous allons décrire les réacteurs de gravure utilisés durant nos expériences et particulièrement le réacteur utilisé pour réaliser le procédé de la seconde étape de double patterning de gravure des contacts.

B. Les réacteurs de gravure

Comme nous l'avons vu précédemment, deux réacteurs de gravure sont utilisés pour le procédé de gravure des contacts en double patterning. Toutefois, notre étude étant dédiée exclusivement à la seconde étape du double patterning de la gravure des contacts, nous décrivons seulement le réacteur utilisé pour cette étape de gravure. Ce réacteur est localisé dans les salles blanches de *STMicroelectronics* à Crolles. De plus, un autre type de réacteur CCP de l'équipementier *LAM Research* a été utilisé pour le développement de traitements plasma post-gravure des contacts pour étudier et limiter les phénomènes de croissance des résidus sur les masques durs de TiN. Nous décrivons également ce réacteur, localisé sur le site du *CEA/Leti*.

1. Réacteur CCP avec DC superposé pour la gravure des contacts

Le procédé de gravure des contacts décrit au chapitre précédent est réalisé intégralement à *STMicroelectronics* dans un équipement de gravure TEL *TACTRAS*® commercialisé par l'équipementier *Tokyo Electron Limited (TEL)* avec un réacteur « Vigus » 300 mm adapté à la gravure des diélectriques présenté figure II-4.a. Ce réacteur est à couplage capacitif (CCP) avec une tension continue superposée (DC) sur l'électrode supérieure (cf. figure II-4.b). Cet équipement constitue le réacteur de base pour nos études de gravure et ses caractéristiques sont détaillées dans la partie qui suit.

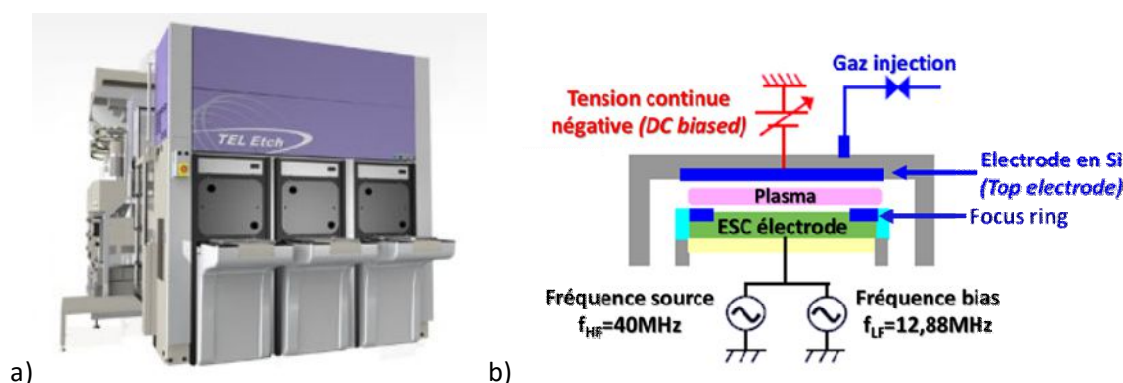


Figure II-4 : a) Photo de l'équipement et b) Représentation schématisée du réacteur de gravure CCP double fréquence avec DC continue superposé de l'équipementier TEL [K.Yat2010]

Les principes de base de ce type de réacteur CCP ont été décrits succinctement dans le chapitre I-B-2. Pour plus de détails sur les principes de fonctionnement de ce réacteur CCP et particulièrement de la fonction de DC superposée, le lecteur peut se référer au brevet de l'équipementier TEL déposé par *Lee Chen* et *Meritt Funk* [L.CheB2011].

Dans ce réacteur, le plasma est généré par une décharge capacitive alternative produite entre une électrode supérieure en silicium et une électrode inférieure sur laquelle est disposée la plaque à graver. Pour ce réacteur, deux fréquences sont appliquées sur l'électrode inférieure : 12,88 MHz et 40 MHz (cf. figure II-4). Un paramètre atypique de ce réacteur concerne la présence d'une tension continue négative appliquée sur l'électrode supérieure en silicium comme on peut le voir sur la figure II-4.b. Cette tension continue génère un bombardement ionique important de l'électrode supérieure en silicium qui provoque une émission d'électrons par la suite accélérés par la tension appliquée. Au final, un flux d'électrons de haute énergie, dit « *balistiques* », pénètre dans le plasma et une proportion de ces

électrons peut atteindre la plaque située sur l'électrode inférieure [L.Che2006] (cf. Chapitre 1). L'application de cette DC superposée entraîne une augmentation de l'épaisseur de la gaine de l'électrode supérieure, de la densité du plasma et améliore l'uniformité du plasma [L.Che2006]. Dans nos études sur le procédé de gravure des contacts, cette tension superposée ne dépasse jamais les 300 V.

La pression dans ce réacteur peut être contrôlée dans une gamme entre 10 et 800 mtorr et est ajustée par la vitesse de pompage. De plus, un « *focus ring* » en silicium permet d'obtenir une bonne uniformité de gravure [A.Suz2010].

L'injection des gaz utilisés dans les procédés peut être répartie entre le centre et le bord de la plaque pour corriger l'éventuelle non-uniformité de certaines étapes de gravure : elle est nommée *radical distribution control* (RDC). De plus, sur cet équipement, il est possible d'injecter trois autres gaz en bord de plaque à faible débit pour améliorer l'uniformité (dans notre cas O_2 , CF_4 et C_4F_8). Cette fonction est nommée *Advanced Radical Distribution Control* (ARDC) où les gaz injectés en bord de plaque s'ajoutent aux autres gaz utilisés. Dans nos études, ces paramètres ont été fixés aux valeurs utilisées dans le procédé industriel et n'ont pas été modifiés au cours de notre étude pour les procédés cités dans le tableau II-3.

Dans cet équipement, les gaz disponibles sont Ar, H_2 , N_2 , O_2 , CO, COS, CF_4 , CHF_3 , CH_3F , C_4F_8 , C_4F_6 et leur débit est contrôlé par des débitmètres massiques.

Finalement, les conditions opérationnelles des principaux paramètres de ce réacteur sont répertoriées dans le tableau II-4.

Paramètres	Unité	Minimum	Maximum
Pression	mtorr	10	800
Puissance f_{HF}	Watt	0	2700
Puissance f_{LF}	Watt	0	3000
Débit totale	sccm	0	2000
Tension DC biased (Généralement à 300V)	Volt	0	900
ARDC	(%)	0	10% du débit total

Tableau II-4 : Conditions opérationnelles de certains paramètres du réacteur Vigus de TEL

Cet équipement est équipé d'un spectromètre optique qui sera décrit par la suite.

D'autres paramètres sont ajustables sur ce type de réacteur. Tout d'abord, la plaque est maintenue en position par un porte substrat électrostatique (ESC pour *Electro-Static Chuck* en anglais). La température de la plaque est contrôlée par le porte substrat grâce à un flux d'hélium en face arrière, dans une gamme maîtrisée de 10 à 70 °C. Dans nos procédés de gravure, la température appliquée peut varier de 20 à 60 °C selon l'étape du procédé (cf. tableau II.3). Ainsi, pour la gravure des couches de SiO_2 , une température de 60 °C est utilisée qui correspond à une température à laquelle les produits de gravure du TiF_4 issus du masque dur de TiN sont volatils [M.Dar2007]. Dans cet objectif, l'électrode supérieure en silicium et les parois du réacteur sont maintenues à une température de 150 °C. En effet, ces températures permettent de limiter le dépôt de résidus de gravure (notamment fluorocarbonés et à base de titane) et donc d'éviter les dérives de procédés et la défektivité liée à la présence de particules dans la chambre [N.Pos2015].

Dans cette optique de reproductibilité des procédés, une procédure de nettoyage de la chambre est appliquée entre chaque plaque gravée. Dans notre cas, un plasma d'oxygène est réalisé sans introduire de plaque dans le réacteur, nommée WLDC (*Waferless dry-Clean*) et détaillé dans le tableau II-5 ci-dessous.

	Gaz	Pression (mT)	Puissance HF (W)	Puissance BF (W)	DC biased (V)	Température (°C)	Temps (s)
WLDC	O ₂	400	1500	0	0	20	20

Tableau II-5 : conditions du procédé de nettoyage WLDC utilisés pour nos expériences

Un contrôle direct de ce nettoyage peut être réalisé à travers le signal issu du spectromètre optique qui collecte l'émission issue des éléments CO pour les raies d'émission à 226 nm et 438 nm. L'évolution de ces raies d'émission nous renseigne surtout sur le nettoyage des éléments carbonés présents sur les parois. De plus, une vérification de l'état de la chambre (contamination métallique, défaillance de la régulation de température ou pression, etc...) est réalisée à travers un contrôle régulier de la vitesse de gravure d'un procédé de référence sur des plaques de SiO₂. Une dérive de la vitesse de gravure traduira une dérive de l'état de la chambre. Un contrôle de la contamination métallique de la chambre est également réalisé régulièrement à travers des mesures de fluorescence X sur une plaque de silicium avant et après son exposition avec un procédé de référence dans le réacteur de gravure. Ainsi, ces mesures permettent de vérifier la concentration atomique d'éléments métalliques sur la plaque et par conséquent, par différence, la contamination apportée par le réacteur de gravure et donc de vérifier si la procédure de nettoyage est efficace et si une ouverture de la chambre pour un nettoyage plus complet est nécessaire.

2. Réacteur CCP *LAM Flex45* pour le développement de traitement post gravure

Dans le cas du développement et de l'étude de traitements post gravure limitant la croissance de résidus, un réacteur CCP de *LAM research* basé au *CEA/LETI* a été utilisé (cf. figure II-5). Plusieurs raisons sont à l'origine de l'utilisation de cette plateforme de gravure du *CEA/LETI*. Tout d'abord, le phénomène de croissance de résidus étudié sur des pleines plaques de TiN est particulièrement sensible à l'environnement ambiant (humidité, oxydation) et évolue rapidement dans le temps (moins de 1 heure lorsque le TiN est exposé aux seules étapes en chimies fluorcarbonées du procédé de gravure des contacts). Par conséquent, l'étude de l'effet des traitements post gravure sur la cinétique de croissance des résidus et sur l'évolution de la composition de la surface du TiN requiert un contrôle du temps d'exposition à l'air ambiant entre la fin du procédé plasma et la caractérisation morphologique ou de la composition de surface du TiN. La deuxième raison consiste dans la disponibilité d'une ligne de gaz de CH₄ sur cet équipement au contraire de l'équipement utilisé à *STMicroelectronics*. En effet, dans des précédentes études sur le sujet, les traitements post gravure de CH₄/N₂ ont montré une efficacité importante pour limiter la croissance des résidus [N.Pos2015].

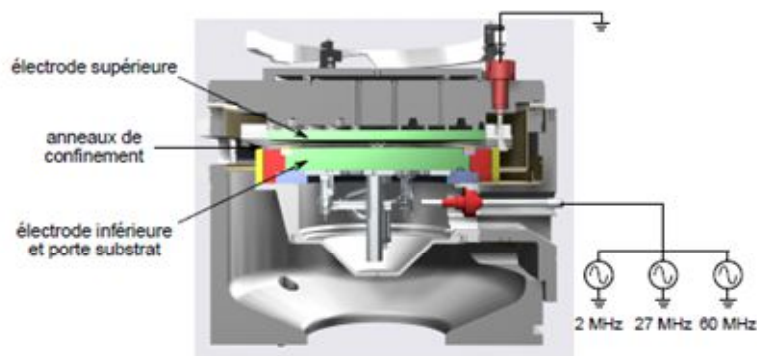


Figure II-5 : Représentation schématique du réacteur de gravure *Flex45* de *LAMresearch* (image LAM)

Au contraire du réacteur CCP présenté auparavant qui possédait deux générateurs, le réacteur *Flex45* dispose de trois générateurs sur l'électrode inférieure qui fournissent chacun une tension à une fréquence différente : 2, 27 et 60 MHz (cf. figure II-5). Comme discuté précédemment, le rôle de ces différentes fréquences est de contrôler « *quasi-indépendamment* » la densité du plasma et l'énergie des ions.

Globalement, ce réacteur présente de nombreux éléments communs au réacteur CCP de *TEL* décrit précédemment.

Ce réacteur se constitue :

- D'un porte substrat électrostatique (ESC)
- D'un système de contrôle en température de la plaque dans une gamme comprise en 20 et 80 °C
- D'une électrode supérieure en silicium maintenue à 120 °C
- De parois portées à une température de 150 °C
- D'anneaux de confinement
- D'un système d'injection de gaz (en l'occurrence O₂ et CH₄) en bord de plaque

D'autre part, sur ce réacteur, un système de nettoyage en O₂ (nommé pour ce réacteur WAC ou Waferless Auto Clean) sans la présence de plaque dans le réacteur est réalisé avant chaque plaque gravée.

Les gaz disponibles dans ce réacteur sont : Ar, CF₄, CH₃F, CH₂F₂, C₄F₈, SF₆, O₂, CO, N₂, He, H₂, NH₃ et CH₄. Finalement les conditions opérationnelles de ce réacteur sont répertoriées dans le tableau II-6.

Paramètres	Unité	Minimum	Maximum
Pression	mtorr	10	500
Puissance (f= 2 MHz)	Watt	0	5000
Puissance (f= 27 MHz)	Watt	0	2500
Puissance (f= 60 MHz)	Watt	0	3000
Débit total	sccm	0	2000

Tableau II-6 : Conditions opérationnelles de certains paramètres du réacteur *Flex45* de *LAMresearch*

Pour cette étude, les expériences ont été réalisées sur des pleines plaques 300 mm de TiN. A.Goutay, alternante au CEA/LETI, a participé à cette étude en réalisant les procédés de traitement post gravure sur les plaques de TiN dans l'équipement de gravure du CEA décrit précédemment. Le protocole utilisé pour cette étude est décrit en préambule de l'étude dans la section C-1 du chapitre V.

C. Les techniques de caractérisation

Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées dans ces travaux et peuvent être séparées en trois groupes :

Les techniques pour la caractérisation physico-chimique des matériaux de l'empilement des contacts telles que les techniques d'analyses EDX et XPS pour mettre en évidence les mécanismes d'interactions entre les plasmas utilisés lors de certaines étapes de gravure et les matériaux des masques du contact (OPL, TiN). Dans le cas des analyses XPS, on parle exclusivement des analyses réalisées sur le TiN et l'OPL.

Les techniques pour la caractérisation de la phase gazeuse durant le procédé de gravure des contacts. Dans notre cas, on parle seulement de la spectroscopie d'émission optique (OES) qui nous permet d'avoir une information qualitative des éléments dans la phase gazeuse.

Les techniques pour le développement et la caractérisation morphologique du procédé de gravure telles que les techniques de microscopie à balayage (SEM, CD-SEM) et à transmission (TEM) qui permettent de déterminer les dimensions critiques et d'évaluer nos procédés de gravures

Dans le tableau II-7, nous présentons l'erreur intrinsèque liée à l'ensemble des techniques quantitatives utilisées.

Techniques de caractérisation	Erreurs (unité)
Ellipsométrie	± 2 nm
XPS	± 5 %
SEM	± 5 nm
CD-SEM	$\pm 0,4$ nm
TEM	< 1 nm

Tableau II-7 : Erreurs statistiques propres aux techniques de caractérisation utilisées dans ces études

1. Spectroscopie d'émission optique (OES)

Un système de spectroscopie d'émission optique (OES, *optical emission spectroscopy*) du plasma est disponible sur l'équipement de gravure *Vigus* de TEL présentée auparavant. Ce système est généralement utilisé en gravure pour contrôler les procédés de gravure en temps réel et faire des détections de fin d'attaque. Dans nos procédés de gravure, aucune détection de fin d'attaque n'a été mise en place.

Cette technique est basée sur l'analyse spectrale de la lumière émise par le plasma, ce qui nous permet d'identifier certaines espèces réactives présentes dans la phase gazeuse. En effet, dans le plasma, les espèces constituant la phase gazeuse sont amenées dans des états d'excitation grâce aux interactions

entre les électrons et les espèces neutres. La désexcitation des espèces excitées du plasma entraîne l'émission d'un photon d'énergie $h\nu$. Chaque état d'excitation émet la lumière à une longueur d'onde spécifique (λ) et par conséquent, on peut identifier des molécules présentes dans la phase gazeuse en analysant le spectre d'émission optique.

Nous avons utilisé cette technique pour identifier les éléments présents dans notre phase gazeuse. Pour cela nous avons utilisé principalement les données issues du Bureau Standard [NBT]. Nous avons aussi utilisé cette technique pour déterminer les variations d'une espèce dans la phase gazeuse. En effet, en supposant que l'état d'excitation responsable de l'émission optique d'une espèce n'est accessible que par impact électronique à partir de son état fondamental, l'intensité de l'émission optique observée d'une espèce X peut se traduire par la formule suivante [J.Cob1980] :

$$I_X = k_X n_X \eta_X$$

Dans cette équation, n_X représente la densité de l'espèce X à son état fondamental, k_X est une constante de proportionnalité dépendant du dispositif expérimental et η_X représente l'efficacité du plasma à porter l'espèce X de son état fondamental vers son état excité responsable de l'émission. η_X dépend principalement de la section efficace d'excitation de l'espèce, de la densité électronique et de la fonction de distribution en énergie des électrons. Ainsi, pour un plasma avec les mêmes propriétés, les composantes k_X et η_X sont quasiment identiques et donc le rapport d'intensité de l'émission d'une espèce entre deux procédés de gravure évalués sur la même étape de gravure est proportionnel au rapport de la densité n_X de l'espèce dans son état fondamental. Dans ce cas, on peut donc évaluer l'évolution de la densité d'une espèce durant une étape de gravure fixe pour un procédé relativement à un autre.

Dans cette étude, nous utilisons l'OES pour comparer l'émission optique du plasma pendant l'étape de gravure de l'OPL en COS/O₂ et pendant l'étape de main etch (ME), en fonction du procédé plasma utilisé pendant l'étape de gravure de l'OPL. Pour la gravure de l'OPL, seul le rapport de flux de gaz (COS et O₂) varie et tous les autres paramètres de la recette sont identiques. Pour le procédé de main etch, les paramètres de procédés sont identiques (recette de ME dans les deux cas). Cependant, les différences d'OES reflètent des différences de composition du plasma en fonction de l'étape précédente, et donc les plasmas ne sont pas rigoureusement identiques. Par conséquent, les informations données par l'OES sont indicatives, mais ne doivent pas être considérées comme rigoureusement fiables.

De plus, il est possible que l'état excité responsable de l'émission optique soit atteint par d'autres chemins d'excitation (*e.g.* excitation dissociative) que l'impact électronique à partir de son état fondamental. Cependant, nous comparons des « familles » de molécules (*e.g.* CS_x, CF_x) et donc les conclusions restent qualitativement correctes même si l'excitation ne se fait pas directement à partir de l'état fondamental des molécules. Par exemple, l'émission de CS peut refléter l'excitation d'une molécule de CS ou l'excitation dissociative de CS₂ [J.Aje1981, M.Zub2003]. Dans les deux cas, elle indique la présence de CS_x.

Sur le système TEL, la lumière émise par le plasma est collectée par une fibre optique via un port optique du réacteur et détectée par une barrette CCD qui couvre une gamme spectrale entre 200 et 800 nm avec une résolution en longueur d'onde de 0,5 nm.

2. Ellipsométrie

L'Ellipsométrie est une technique non destructive qui permet la caractérisation optique d'un matériau sur tout son volume. Par cette méthode, on peut déterminer l'épaisseur des couches analysées ainsi que les indices optiques (n , k) des matériaux déposés. Le principe de base est le changement de phase, de polarisation, et d'intensité d'un faisceau polarisé linéairement après réflexion sur la surface plane d'un échantillon ou aux interfaces dans un empilement de matériaux [F.Ber2008].

En comparant l'épaisseur d'une couche avant et après gravure, nous pouvons déterminer la vitesse de gravure d'un matériau en fonction du procédé de gravure utilisé. Pour nos expériences, nous avons utilisé un ellipsomètre *SpectraFx 200™* fabriqué par l'entreprise *KLA-Tencor* sur lequel on mesure les épaisseurs des différents matériaux sur des pleines plaques non patternées. La vitesse de gravure est obtenue en calculant la différence d'épaisseur avant et après gravure, le tout divisé par le temps du procédé de gravure. Pour les mesures d'épaisseur des différents matériaux, nous utilisons des modèles développés par l'équipe caractérisation de *STMicroelectronics*.

3. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

a) Le Principe

La Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) est une technique non destructive qui permet une caractérisation qualitative et quantitative de la composition de surface d'un matériau. La profondeur analysée dépend de l'angle d'analyse et du matériau analysé et est comprise entre 5 et 10 nm [M.Sea2002]. Cependant, cette technique ne permet pas la quantification d'éléments tels que l'Hydrogène et l'Hélium, ce qui peut être limitant pour la caractérisation des certains matériaux comme les polymères qui possèdent une proportion non négligeable d'hydrogène dans leur composition.

Cette technique de caractérisation est basée sur l'effet photoélectrique. En effet, quand un rayon X avec une énergie connue $h\nu$ transmet toute son énergie à un électron du niveau de cœur d'un atome à la surface du matériau analysé, cet électron est éjecté de son orbite avec une énergie cinétique donnée (E_k) (cf. figure II-5).

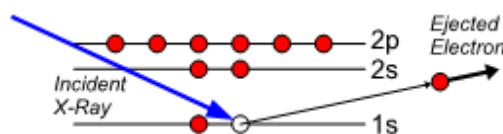


Figure II-5 : Illustration de l'effet photoélectrique

La profondeur analysée ne dépend pas de la profondeur de pénétration des rayons X ($\sim 10 \mu\text{m}$) mais de l'habilité des électrons à atteindre la surface sans subir de collision inélastique.

Une fois dans le détecteur, les électrons sont séparés par rapport à leur énergie cinétique. Cette énergie cinétique est représentative de l'énergie de liaison de cet électron au cœur de l'atome, et elle est définie par l'équation suivante [D. Bri1983] :

$$BE = h\nu - E_k - W_{\text{spec}}$$

Où, BE est l'énergie de liaison, $h\nu$ est l'énergie du photon X, E_k est l'énergie cinétique de l'électron émis et W_{spec} est le travail de sortie du détecteur.

Suivant cette relation, en mesurant l'énergie cinétique des électrons éjectés par la surface analysée, il est possible de déterminer leur énergie de liaison qui va dépendre à la fois de l'élément analysé et de son environnement chimique.

En effet, l'énergie de liaison d'un photoélectron est sensible à l'électronégativité de ses atomes voisins. Ainsi, si on considère BE l'énergie de liaison d'un photoélectron provenant d'un atome A dans une matrice A-A, l'énergie de ce photoélectron sera sensiblement différente (E_b') si l'atome A est lié à un atome B de nature différente (Matrice A-B). Le décalage entre ces deux énergies de liaison correspond alors à : $\Delta E = E_b' - E_b$.

Si l'atome B est plus électronégatif que A, alors $\Delta E > 0$ et la position du pic représentant la liaison A-B sera décalée vers des énergies de liaison plus importantes. Au contraire, si l'atome B est moins électronégatif que A, alors $\Delta E < 0$ et donc la position du pic représentant la liaison A-B sera décalé vers des plus faibles énergies de liaison.

Une représentation schématique du principe de déplacement chimique est montrée dans la figure II-6. Il faut considérer que les déplacements chimiques des différents atomes B qui forment l'environnement chimique d'un atome A sont indépendants et additifs.

L'intensité du signal détecté dépend de la densité atomique du matériau, de l'intensité du faisceau X, de l'énergie cinétique du photoélectron émis, de la section efficace de photoémission de l'orbitale atomique considérée et de la fonction de transmission du dispositif expérimental. On peut donc regrouper ces termes sous la forme $N_A = k \cdot I_A / S_A$, avec N_A la densité atomique de l'élément A, k une constante inconnue indépendante de l'élément et S_x le facteur de transmission assimilé à une section efficace de photoémission mais qui est en fait le produit de facteurs instrumentaux et de facteurs physiques.

Lors de l'analyse XPS, le facteur k est généralement inconnu. On ne peut donc pas déterminer directement les concentrations absolues des espèces présentes à la surface de l'échantillon analysé. Cependant, il est possible de déterminer la concentration relative de chaque élément afin de déterminer la composition totale de la surface en pourcentage atomique. Dans ce cas, la concentration relative d'un élément A est représenté par :

$$[A] = \frac{\frac{I_A}{S_A}}{\sum_i \frac{I_i}{S_i}}$$

Par cette méthode, l'addition de toutes les contributions relatives est égale à 100 %. Par contre, il faut considérer que la précision de cette technique est de l'ordre de 5 %.

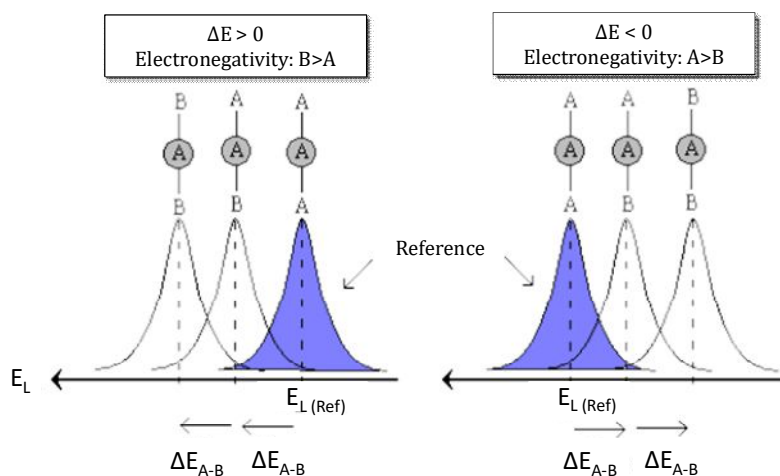


Figure II-6 : Representation schématique du principe de déplacement chimique en fonction de l'électronégativité d'un atom voisin B

b) Dispositif expérimental

L'ensemble des expériences ont été réalisées dans un équipement XPS *Tetha300* fabriqué par *ThermoScientific™* (Figure II-7).

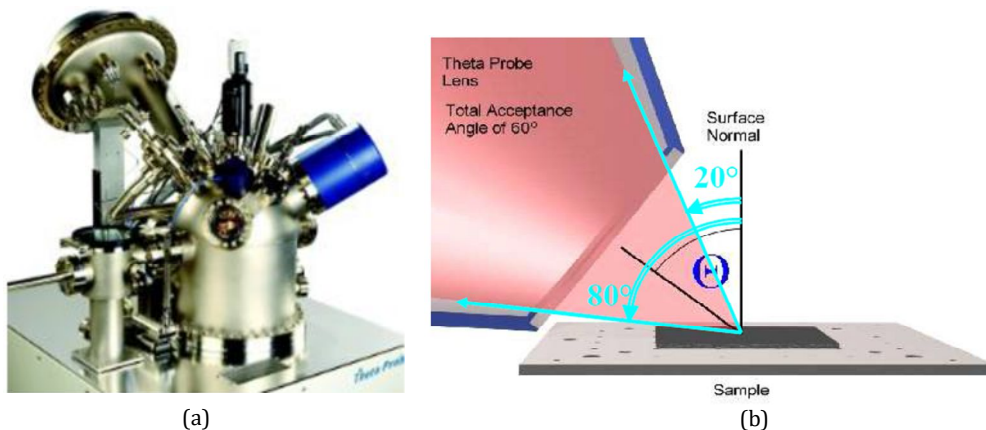


Figure II-7 : (a) Image de l'équipement XPS Teta300 et (b) dessin schématique du principe du collecteur CCD

Cet équipement a été modifié afin de pouvoir être connecté à une plateforme de gravure de la compagnie *Applied Materials*. Cette modification permet d'analyser la surface d'un matériau après l'exposition à une gravure en évitant la contamination ambiante. Cependant, aucun des procédés de gravure étudiés n'a été réalisé sur cette plateforme de gravure. Par conséquent, nous n'avons pu bénéficier de cette option pour nos études. Ainsi, dans les études présentées, il faut prendre en compte que l'ensemble des échantillons analysés dans cette thèse ont dû être transportés pour permettre leur caractérisation, ce qui implique une remise à l'air pouvant atteindre quelques heures lorsque l'échantillon est transporté entre le site de *STMicroelectronics* et du *CEA*. Concernant l'étude sur le développement de traitement post gravure limitant le phénomène de croissance des résidus sur des

couches de TiN, nous avons utilisé un réacteur de gravure du *CEA/LETI* à proximité de l'équipement XPS décrit auparavant. En effet, l'importante sensibilité de ce phénomène à l'environnement ambiant (humidité) a constitué une des causes de l'utilisation de ce réacteur pour cette étude en lieu et place du réacteur *VIGUS* de TEL. De plus, il faut préciser qu'une seconde plateforme XPS nommée *impact-X*, identique à celle présentée ci-dessus, a été utilisée pour certaines expériences dans nos études.

Le système est équipé d'une source X monochromatique de haute résolution utilisant la raie $K\alpha$ de l'aluminium à 1,486 keV. Pour générer cette source de rayonnement X, des électrons énergétiques sont accélérés vers une électrode en Aluminium ce qui permet d'arracher des électrons de cœur des atomes d'aluminium. En comblant les lacunes ainsi créées, les électrons des couches externes vont se désexciter en émettant des photons X. Ce faisceau X est ensuite filtré dans un monochromateur à sphère de Rowland. Lors d'une analyse, la surface et donc le volume sondé par XPS sont déterminés par la taille du faisceau X. Dans notre étude, la taille de ce faisceau X sur l'échantillon est de $\sim 400 \mu\text{m}$ de diamètre.

Le faisceau X va donc interagir avec le matériau, qui va par conséquent émettre des « *photoélectrons* » par effet photoélectrique. Ces photoélectrons seront filtrés en énergie par un analyseur hémisphérique dont les électrodes sont polarisées à l'énergie de passage (typiquement entre 60 et 120 eV) avant d'être dirigés vers un détecteur à deux dimensions (x, y) qui peut discriminer les photoélectrons en fonction de leur énergie cinétique (avec 128 canaux répartis dans l'axe X) et en fonction de leur angle de collection (avec 96 canaux répartis dans l'axe y). Grâce à cela, le détecteur est capable de discriminer les photoélectrons en fonction de leur angle de collection (ϑ) qui peut varier entre 20 et 80° par rapport à la normale à la surface. La profondeur d'analyse dépend de l'angle de collection des photoélectrons et peut être déterminée par l'équation suivante :

$$d = 3\lambda \cos\vartheta$$

Où d , est l'épaisseur analysée (nm), λ est le libre-parcours moyen des photoélectrons émis par le matériau analysé (nm) et ϑ l'angle de collection des photoélectrons (en degrés). Il a été montré que 95 % des électrons proviennent de cette profondeur [J.Duc1998].

Ainsi, en variant l'angle de collection des photoélectrons, c'est-à-dire en mesurant le flux d'électrons en fonction de l'angle d'émission, on peut déterminer la composition à la surface du matériau en fonction de l'épaisseur analysée. Par exemple, les électrons collectés à des angles d'environ $\sim 76,25^\circ$ sont représentatifs de la composition à l'extrême surface de l'échantillon ($\sim 2 \text{ nm}$ pour $\lambda=3 \text{ nm}$). Par contre, les électrons collectés à des angles de collection d'environ $\sim 23,75^\circ$ proviennent des couches plus profondes ($\sim 8 \text{ nm}$ pour $\lambda=3 \text{ nm}$) [M. Sea2002].

L'équipement *Theta300* est aussi équipé d'un « *canon* » à électrons qui nous permet de compenser les effets de charges générés lors qu'on analyse des matériaux isolants comme les oxydes ou les résines. Nous avons utilisé ce canon à électron pour les analyses du matériau OPL.

Dans ces travaux, les analyses ont été réalisées pour un angle de collection de $23,75^\circ \pm 3,75^\circ$. Dans la perspective d'assurer une résolution suffisante et un coût d'analyse en temps raisonnable, l'énergie de passage des « *photoélectrons* » dans l'analyseur a été fixée à 80 eV tandis que le pas est de 0,1 eV.

c) Méthode de quantification à partir d'un spectre XPS

Nous prenons pour exemple un échantillon de TiN utilisé dans l'empilement des contacts que nous avons analysé par XPS. La figure II-8 présente le spectre XPS issu de l'analyse de cet échantillon de TiN. On observe :

- la présence de pics correspondant à l'émission de photoélectrons qui peuvent être identifiés à travers des tables de référence telle que *National International Standard Reference (NIST)*.
- la présence de pics Auger correspondant à l'émission d'un électron Auger issu de la désexcitation d'un électron des couches supérieures identifiables aussi à travers les tables de référence.
- La présence d'un fond continu dû aux collisions inélastiques subies par les photoélectrons dans le matériau

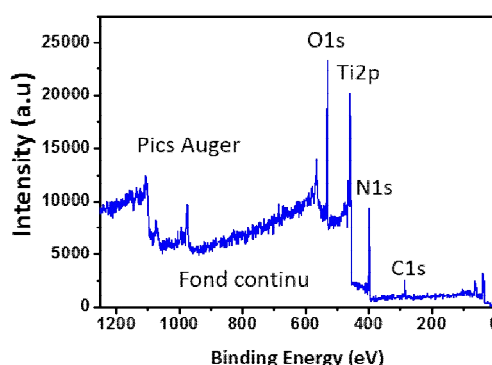


Figure II-8 : Exemple de spectre XPS obtenu pour l'analyse d'une couche de TiN

Pour déterminer la concentration de chaque espèce, on va calculer les intégrales sous les courbes de chacun des pics constituant un spectre XPS. Les pics principaux du spectre présenté correspondent aux orbitales *C1s* du carbone, *O1s* de l'oxygène, *N1s* de l'azote et *Ti2p* du titane (cf. figure II-8). Pour cela, on utilise un logiciel adapté (*Avantage Data System*) qui nous permet d'ajuster les données expérimentales et de déterminer de façon relative la composition atomique à la surface de notre échantillon.

Tout d'abord le fond continu est retiré afin de pouvoir déterminer plus précisément l'aire de chacun des pics présents (cf. figure II-9). Pour cela, on va établir une ligne de base nommée « *smart* » dans notre cas (basée sur une fonction de Shirley modifiée) pour délimiter le fond continu du spectre. Ensuite, on va effectuer la décomposition spectrale, ce qui consiste à déterminer dans un spectre complexe les contributions des photoélectrons caractéristiques d'une orbitale, d'un atome ou d'un environnement chimique.

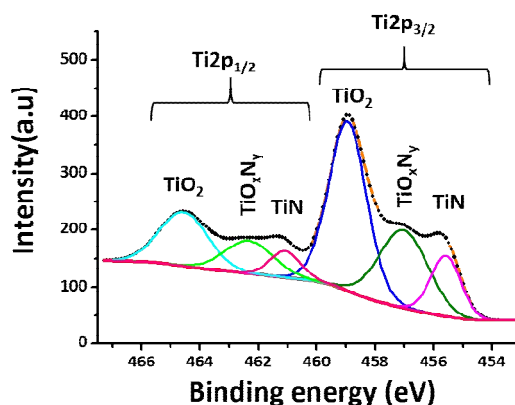


Figure II-9 : Spectre XPS de l'orbitale $Ti2p$ d'un substrat de TiN

Dans la figure II-9, on montre le spectre pour l'orbitale $Ti2p$ qui présente un doublet $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ (du fait du couplage spin orbite). Le rapport d'aire entre les deux pics du doublet dépend de l'orbitale et la différence d'énergie entre les deux pics dépend de l'élément. Pour ce doublet, l'aire du pic $2p_{3/2}$ est deux fois supérieure à celle du pic $2p_{1/2}$ et les pics sont décalés de 5,8 eV. Ces caractéristiques dépendent uniquement du couplage spin-orbite et ne sont pas affectées par le déplacement chimique. Pour chaque doublet, on constate la présence de plusieurs pics correspondant aux signaux de plusieurs environnements chimiques. Chaque pic est modélisé par une convolution d'une Gaussienne et d'une Lorentzienne. Plus le nombre de liaisons réalisées par le titane avec des atomes électronégatifs est important (e.g. TiO_2) plus le pic concerné est décalé vers les hautes énergies de liaisons par rapport à la valeur du titane rapporté dans la littérature dans une matrice Ti-Ti (454 eV) [P.Mat1999]. Sur le spectre présenté figure II.9, plusieurs contributions sont présentes et attribuées dans la littérature à l'oxydation du matériau en surface et donc de son environnement chimique (TiO_2 , TiO_xN_y et TiN) [N.Sah1992] (cf. Tableau II-8).

La décomposition des spectres de titane est difficile suite à la présence de pics « *shake-up* » (excitation et transfert d'un ou plusieurs électrons du niveau de cœur vers le niveau de vide durant l'émission du photoélectron). Toutefois, nous avons décidé de ne pas prendre en compte ces pics « *shake-up* » au vu de la complexité de la décomposition des spectres obtenus après une exposition de la surface de TiN à des plasmas et de la variabilité des données dans la littérature. Par la suite, cette décomposition est réalisée pour l'ensemble des principaux éléments identifiés sur le spectre à l'aide des données établies dans la littérature. Le tableau II-8 présente les données d'énergie de liaisons utilisées pour l'analyse XPS du TiN dans nos études (cf. chapitre IV et V) et ceux pour les orbitales $C1s$, $O1s$, $N1s$ et $Ti2p$ et $F1s$ dans le cas où le TiN est exposé à des plasmas fluorocarbonés.

Core level	Compound	Binding Energy (eV)	Reference
Ti ($Ti2p_{3/2}$)	TiF _x /TiF ₃	461	[P.Mat1999]/[R.Dag1992]
	TiO ₂ (IV)	458/459/459,5	[N.Sah1992]/ [P.Mat1999]/ [I.Mil1995]
	TiON	457/458	[N.Sah1992], [I.Mil1995]
	TiN	455,5	[P.Mat1999], [I.Mil1995], [V.Lin2005]
N ($N1s$)	N-Ti-O	396	[P.Mat1999]
	N-Ti	397	[P.Mat1999]
	N=C	399,5	[F.Tru2008]
	N-C/NH ₃ (ads)	400,5	[N.Pos2011], [F.Tru2008]/ [U.Die1992]
	N-H (NH ₄ ⁺)	401,5-402	[H.Fuk2004]
O ($O1s$)	TiO ₂ (IV)	530	[P.Mat1999]
	O-C/O-H	532/531,8	[F.Tru2008]/ [N.Pos2011]
	O=C	533	[F.Tru2008]
F ($F1s$)	F-Ti	685	[N.Pos2011]
	F-C	688	[N.Pos2011]
C ($C1s$)	C-C/C-H	285	[N.Pos2003]
	C-O/C-N	286	[N.Pos2003]
	C=O	289	[N.Pos2003], [F.Tru2008]
	C-CF	287,2	[N.Pos2003]
	C-F	288	[N.Pos2003]

Table II-8 : Energies de liaison (*Binding Energy*) utilisées pour nos analyses XPS sur le TiN

4. Microscopie électronique

a) Microscopie électronique à balayage (SEM, CD-SEM)

Dans le cadre des analyses en microscopie électronique à balayage, l'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons. Lors de ce balayage, des électrons secondaires et rétrodiffusés sont émis par la surface de l'échantillon et collectés sélectivement par un détecteur. En fonction de la topologie de l'échantillon ou du matériau analysé, la quantité d'électrons secondaires et rétrodiffusés varie. Cette caractéristique permet de déterminer un changement dans la morphologie de l'échantillon (grâce à l'analyse des électrons secondaires) ou dans sa composition (par l'analyse des électrons rétrodiffusés) [J.Rus2013].

Dans nos travaux, nous avons utilisé un *SEM 4800* à Haute Résolution de l'entreprise *Hitachi* pour la caractérisation morphologique de nos profils de gravure. Dans le mode de détection que nous avons utilisé, seuls les électrons secondaires collectés sont analysés (mode SE). Dans notre cas, pour l'étude d'échantillons après gravures des contacts avec un masque dur de TiN (cf. chapitre IV), nous utilisons une tension d'accélération de 10 kV et un courant d'émission de 10 nA comme sur l'observation présentée sur la figure II-10.

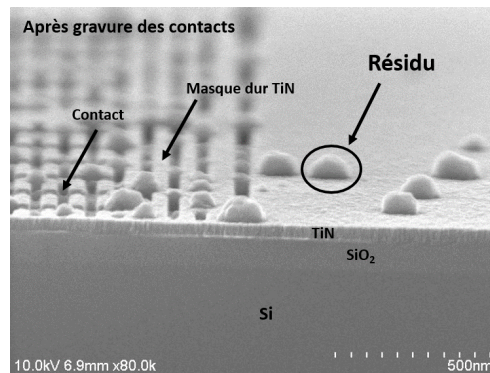


Figure II-10 : Exemple d'une observation SEM en vue de coupe après le procédé de gravure des contacts

Par ailleurs, une méthode alternative de microscopie à balayage a été utilisée. Elle consiste à observer l'échantillon en vue de dessus et on la nomme couramment SEM-CD. Cette caractéristique permet la réalisation de mesures de dimensions critiques (CD) des motifs de gravure étudiés. L'intérêt de cette technique réside dans sa capacité à mesurer les dimensions d'un grand nombre de structures et d'échantillons dans un laps de temps d'analyse court.

Le principe de fonctionnement est identique à celui d'un SEM classique. Ainsi chaque point en x et y scanné par le faisceau d'électrons est représenté par un niveau de gris correspondant au nombre d'électrons secondaires détectés par le SEM à cette position.

Dans ces travaux, nous avons utilisés un *SEM-CD 5000* de la compagnie *Hitachi* pour l'observation en vue de dessus de nos motifs de contact. Dans cet équipement, la tension d'accélération peut être fixée entre 300 V et 800 V avec un courant qui peut varier entre 6 pA et 10 pA, ce qui nous permet de former un faisceau d'électrons avec un diamètre d'environ 1 nm. Cet équipement est capable de mesurer des plaques de 200 mm et 300 mm à des vitesses considérables (~100 mesures/15 min). Pour cette raison, le SEM-CD est devenu l'outil de métrologie le plus répandu dans l'industrie de la microélectronique actuellement.

b) Microscopie électronique à transmission (TEM, STEM)

Dans le cadre de la caractérisation des procédés de gravure des contacts, il est nécessaire de déterminer la dimension des profils de gravure avec une résolution nanométrique. Seule la technique de microscopie électronique en transmission (TEM) permet d'atteindre cette résolution. En effet Le TEM (*Transmission Electron Microscopy*) permet d'imager, avec une résolution atomique, un échantillon à

l'aide d'un faisceau d'électrons. Dans cette technique de microscopie, un faisceau d'électrons étendu et normal à la surface traverse l'échantillon et interagit avec la matière (comme montré sur la Figure II.11).

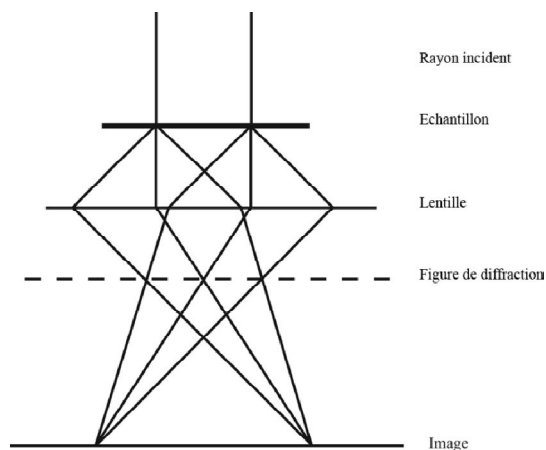


Figure II-11 : Principe du TEM

Des lentilles magnétiques permettent ensuite de focaliser dans le plan image les électrons transmis ou diffractés dans l'échantillon. Il est également possible d'observer directement l'image de diffraction dans le plan de Fourier, et d'y sélectionner certaines taches de diffraction à l'aide d'un diaphragme.

Lorsque l'on utilise uniquement la tache centrale correspondant aux électrons transmis sans diffraction, on parle de champ clair. Le contraste observé dépend alors du numéro atomique des constituants de l'échantillon. En effet, les électrons traversant l'échantillon peuvent subir des chocs élastiques et être déviés avec de grands angles, ils ne sont alors pas détectés. La probabilité de subir un choc élastique augmente avec le numéro atomique des constituants de l'échantillon, les éléments lourds apparaissent donc plus sombres et les éléments légers plus clairs. Au contraire, on parle de champ sombre lorsque l'on sélectionne une tache de diffraction. Dans ce mode, il sera possible d'observer des défauts cristallins puisqu'ils distordent localement la maille du cristal et donc modifient l'angle de diffraction.

Il est possible d'atteindre une meilleure résolution atomique en faisant interférer un faisceau transmis et un faisceau diffracté : il s'agit alors de HRTEM (*High Resolution TEM*). Les contrastes sur l'image obtenue sont directement corrélés au potentiel projeté de l'échantillon et il est possible d'obtenir des informations sur l'organisation cristalline et les défauts qui s'y trouvent.

Finalement, une autre technique de microscopie en transmission peut être utilisée : la microscopie électronique en sonde fine nommé STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*). Le passage du mode TEM (faisceau parallèle d'électrons) au mode STEM consiste à focaliser le faisceau d'électrons en une sonde fine (~ 1 nm) qui balaye la surface de l'échantillon mince à analyser. Le STEM est une technique de microscopie à balayage dont le principe est identique au MEB, mais où l'on capte les électrons ayant interagit avec la matière en traversant l'échantillon.

Pour ces techniques de microscopies à transmission, il est nécessaire de réaliser dans un premier temps une lame mince dont l'épaisseur est de l'ordre de 100 nm. Celle-ci est extraite de l'échantillon puis amincie à l'aide d'un faisceau d'ion focalisé, aussi appelé FIB (*Focused Ion Beam*).

Dans cette étude, la préparation des échantillons a été faite sur une plateforme FIB-STEM *Helios NanoLab™* fabriquée par *FEI*. Ensuite, cette lamelle est analysée avec un TEM *TecnaiOsiris™* à Haute Résolution (HRTEM) fabriqué également par *FEI*. Les clichés TEM et STEM de nos structures de contacts ont été réalisés soit par *Germain Servanton* du groupe caractérisation de *STMicronelectronics* soit par *Eddy Latu-Romain* du Laboratoire *LTM*.

Pour les analyses TEM réalisées en collaboration avec le LTM, la préparation des lames nécessite plusieurs étapes brièvement décrites ci-dessous :

- Tout d'abord un dépôt local de platine assisté par faisceau d'électrons (5 kV) permettant de réaliser une première couche tampon d'une épaisseur d'environ 80 nm préservant la surface de la zone à extraire. Par la suite, un second dépôt de platine plus dense est réalisé par faisceau d'ions (30 kV) pour permettre la création d'un « *masque dur* ».
- Un nanomanipulateur (Omniprobe) est utilisé pour récupérer la lame en deux temps, par tout d'abord une soudure de l'Omniprobe sur la lame par un dépôt de platine localisé et ensuite la lame est libérée par gravure, le tout sous un faisceau d'ions.
- La lame est soudée sur un support spécifique que l'on nomme grille
- Finalement, la lame est amincie par un faisceau d'ions en incidence normale par rapport au « *masque dur* » sur chacune des faces de l'échantillon et selon des énergies progressivement décroissantes (30, 8, 5, 2 et 1 keV) pour minimiser l'amorphisation des faces de lame durant l'ammincissement

Dans le cas des analyses TEM réalisées par l'équipe caractérisation de *STMicronelectronics*, la préparation des échantillons est identique à l'exception de la nature de l'encapsulation réalisée. Dans ce cas, du chrome a été utilisé. La figure II-12 ci-dessous montre pour exemple deux analyses TEM réalisées chacune respectivement par l'équipe caractérisation de *STMicronelectronics* avec une encapsulation Chrome et par *Eddy Latu-romain* du *LTM* avec une encapsulation platine.

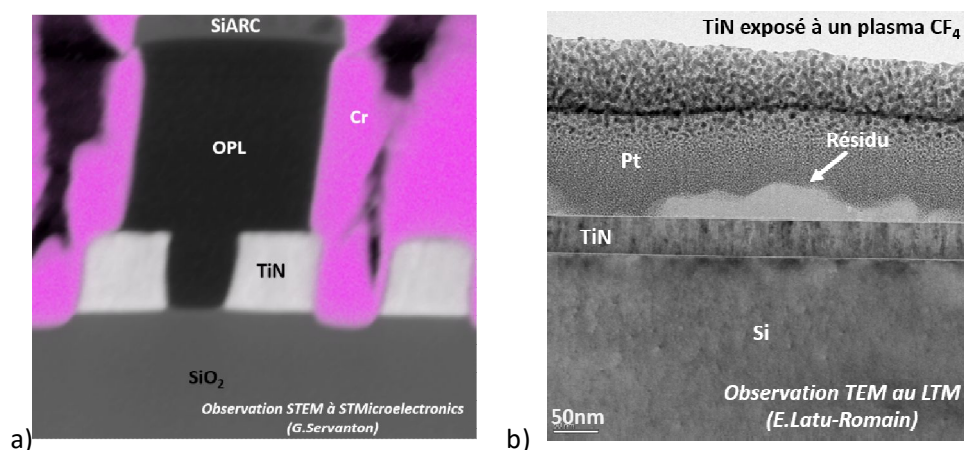


Figure II-12 : a) Observation STEM et EDX (l'émission correspondant au chrome est en rose) après l'étape de gravure de l'OPL en chimie COS/O₂ du procédé de gravure des contacts réalisé par l'équipe caractérisation de *STMicronelectronics* b) Observation TEM après l'exposition du TiN à un plasma CF₄ réalisé par *Eddy Latu-Romain* du *LTM*

Par la suite, nous ne précisons pas pour chaque observation TEM l'origine de la réalisation. En parallèle de ces observations STEM, des analyses EDX peuvent être réalisées. Cette technique est décrite dans le paragraphe suivant.

5. L'analyse dispersive en énergie en STEM (EDX)

Dans un mode STEM, il est possible de réaliser une analyse chimique en utilisant la spectroscopie d'analyse dispersive en énergie (EDX). La technique STEM EDX repose sur l'ionisation des atomes par le faisceau focalisé d'électrons. Les atomes ionisés par les électrons du faisceau incident se retrouvent dans un état excité après avoir perdu un électron du niveau de cœur. Afin de retrouver sa structure électronique fondamentale, l'atome ionisé se désexcite en émettant soit un électron Auger, soit un photon X dont l'énergie est égale à la différence d'énergie de liaison des deux niveaux de cœur impliqués dans la transition. Ces photons X possèdent l'énergie caractéristique de l'espèce chimique interceptée et donnent une information sur la nature chimique des éléments présents dans l'échantillon. Le spectre ainsi collecté en chaque point de balayage du STEM est représentatif de toutes les raies d'émission possibles pour chaque élément ionisé. Dans nos analyses, un détecteur SDD (drift silicon détecteur) *X-Max d'oxford* a été utilisé et le traitement des spectres obtenus a été réalisé par le logiciel *AZTec*.

Dans cette thèse, les analyses de nos échantillons ont été réalisées soit par Germain Servanton du groupe caractérisation de *STMicronics* soit par Eddy Latu-Romain du Laboratoire *LTM*.

La figure II-13 montre par exemple une analyse STEM réalisée sur un échantillon de l'empilement des contacts après l'étape de gravure de l'OPL. Chacune des couleurs correspond à l'émission d'un élément chimique associé.

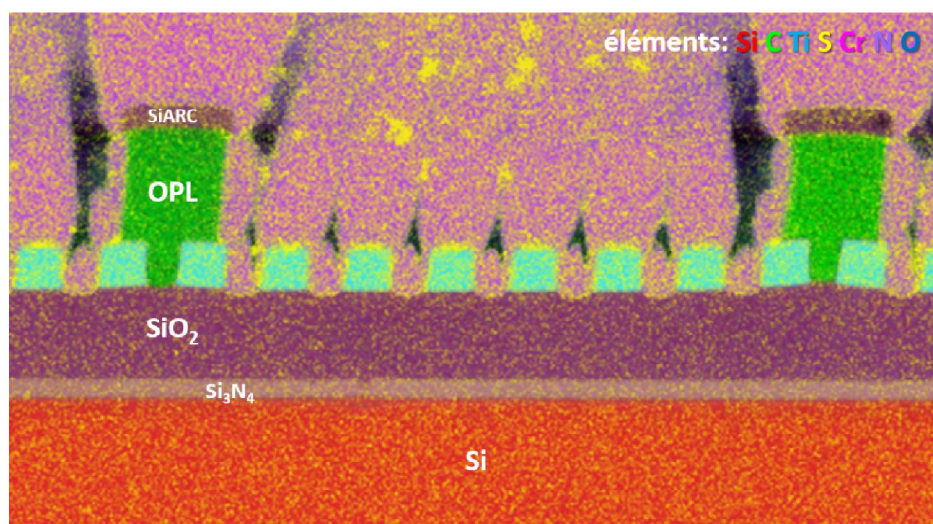


Figure II-13 : Analyse EDX après l'étape de gravure de l'OPL du procédé de gravure des contacts

Les expériences réalisées au cours de ces travaux de thèses ont été menées sur les sites du *CEA* et de *STMicronics* avec des outils industriels et d'analyses très poussés. Les outils et techniques présentés dans ce chapitre seront utilisés dans l'étude et la caractérisation du procédé de gravures des contacts pour les technologies 14FDSOI.

Bibliographie chapitre II

- [J.Aje1981] J. M. Ajello and S. K. Srivastava, "UV studies of electron impact excitation of CS₂," *The Journal of Chemical Physics*, 75, 4454 (1981). <http://dx.doi.org/10.1063/1.442612>
- [D. Bri1983] D. Briggs and M. P. Seah, "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy," *John Wiley & Sons, Ed.* (1983).
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sia.740060611/abstract>
- [F.Ber2003] F. Bernoux et al., "Ellipsométrie, Instrumentation et applications," *Techniques de l'ingénieur*. <http://www.techniques-ingenieur.fr/>
- [L.Che2006] L. Chen, A. Koshiishi and S. Okamoto, "Ballistic electron RIE," *Northern California Chapter of the American Vacuum Society PEUG/TFUG Annual Symposium*, San Jose, CA (May 2006).
- [L.Che2011B] L. Chen and M. Funk, "DC and RF processing system," *United States Patent Application Publication*, US2011/0070665 A1 (2011). <https://www.google.com/patents/US7993937>
- [J.Cob1980] J. W. Coburn, M. Chen, "Optical emission spectroscopy of reactive plasmas : A method for correlating emission intensities to reactive particle density," *J. Appl. Phys.* 51(6) 3134-3136 (1980).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.328060>
- [R.Dag1992] R. D'Agostino, F. Fracassi and C. Pacifico, "Dry etching of Ti in chlorine containing feeds," *J. Appl. Phys.* 72, 4351 (1992). <http://dx.doi.org/10.1063/1.352199>
- [M.Dar2007] M. Darnon, "Les Procédés par Plasmas Impliqués dans l'Intégration des Matériaux SiOCH Poreux pour les Interconnexions en Microélectronique" *Thèse de doctorat à l'Université de Grenoble*, (2007).
- [U.Die1992] U. Diebold and T.E. Madey, "Adsorption and electron stimulated desorption of NH₃/TiO₂ (110)," *J. Vac. Sci. Technol. A*, 10(1), (1992). <http://dx.doi.org/10.1116/1.577939>
- [T.Duc1998] T. M. Duc, "Analyse de surface par ESCA, Analyse élémentaire et applications," *Techniques de l'ingénieur*. <http://www.techniques-ingenieur.fr/>
- [H.Fuk2004] H. Fukumizu and S. Saito, "Mechanism of Post-etch Corrosion on TiN surface," *Proceeding of 26th International Symposium on Dry Process (DPS)*, 5-03 (2004).
<http://www.plasma.engg.nagoya-u.ac.jp/DPS/dps2004.html>
- [V.Lin2005] V. Lingwal and N. S. Panwar, "Scanning magnetron-sputtered TiN coating as diffusion barrier for silicon devices," *J. Appl. Phys.* 97, 104902–104910 (2005). <http://dx.doi.org/10.1063/1.1896433>
- [P.Mat1999] P. J. Matsuo et al., "Characterization of Al, Cu, and TiN surface cleaning following a low-k dielectric etch," *J. Vac. Sci. Technol. B*, 17, 1435 (1999). <http://dx.doi.org/10.1116/1.590772>
- [I.Mil1995] I. Milosev et al., "Electrochemical and thermal oxidation of TiN coatings studied by XPS," *Surf. Interface Anal.* 23, 529–539 (1995). <http://dx.doi.org/10.1002/sia.740230713>
- [T.Oku2010] T. Okumura, "Inductively Coupled Plasma Sources and Applications," *Physics Research International*, 2010, 164249 (2010). <http://dx.doi.org/10.1155/2010/164249>
- [N.Pos2003] N. Posseme et al., "Etching mechanisms of low-k SiOCH and selectivity to SiCH and SiO₂ in fluorocarbon based plasmas," *J. Vac. Sci. Technol. B*, 21, 2432 (2003)
<http://dx.doi.org/10.1116/1.1627337>

[N.Pos2011] N. Posseme et al., "Residue growth on metallic hard mask after dielectric etching in fluorocarbon based plasmas. II. Solutions," *J. Vac. Sci. Technol. B*, 29(1) (2011).

<http://dx.doi.org/10.1116/1.3527073>

[N.Pos2015] N. Posseme, "Plasma Etching Processes for Interconnect Realization in VLSI," *Edité par Elsevier Ltd*, Kinglinton Oxford (2015). <http://www.amazon.fr/Plasma-Etching-Processes-Interconnect-Realization/dp/1785480154>

[J. Rus2013] J. Ruste, "Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement," *Techniques de l'ingénieur*, P862 (2013). <http://www.techniques-ingenieur.fr/>

[N.Sah1992] N. C. Saha, and H. G. Tompkins, "Titanium nitride oxidation chemistry : An x-ray photoelectron spectroscopy study," *J. Appl. Phys.* 72, 3072–3079 (1992).

<http://dx.doi.org/10.1063/1.351465>

[M. Sea2002] M. P. Seah et S. J. Spencer, "Ultrathin SiO₂ on Si II. Issues in quantification of the oxide thickness," *Surf. Interface Anal.* 33, 640 (2002). <http://dx.doi.org/10.1002/sia.1433>

[A.Suz2010] A. Szucs, "Diminution of the lithographic process variability for advanced technology nodes," *Thèse de doctorat à l'Université de Grenoble*, (2016).

[F.Tru2008] F. Truica-Marasescu et M. R. Wertheimer, "Nitrogen-Rich Plasma-Polymer Films for Biomedical Applications," *Plasma Processes and Polymers*, 5 (2008).

<http://dx.doi.org/10.1002/ppap.200700077>

[K.Yat2010] K. Yatsuda, "State-of-The-Art Dielectric Etch," *Conference SEMICON BIMS-ASTS*, Beijing, (2010). <http://www.semi.org.cn>

[M.Zub2003] M. Zubeka, J. Gackowska and A. Snegursky, "Dissociative excitation of carbon disulfide by electron impact," *Proceedings of the 2nd Conference on Elementary Processes in Atomic Systems, (CEPAS) 2002, Radiation Physics and Chemistry*, 68, 1–2, p 323–328 (Sep. 2003).

[http://dx.doi.org/10.1016/S0969-806X\(03\)00309-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0969-806X(03)00309-8)

III. Caractérisation de l'étape d'ouverture de l'OPL pour la gravure des contacts

Nous avons vu que la miniaturisation et l'augmentation de la densité des contacts a entraîné une complexification des procédés de fabrication. Pour obtenir les motifs souhaités, de nouvelles stratégies de masquage ont été introduites (cf. chapitre I). A partir du nœud technologique 14 nm, le procédé de réalisation des contacts s'effectue en deux étapes (« *double patterning* »). La première étape consiste à réaliser un masque dur de TiN sous forme de ligne et la deuxième consiste à réaliser un masque d'OPL à travers la gravure du « *trilayer* ». Au final, les contacts sont transférés dans le SiO₂ par l'intersection de ces deux masques, en l'occurrence un masque d'OPL et un masque plus « *dur* » de TiN possédant une sélectivité importante par rapport au SiO₂.

On sait que le transfert du motif dans la couche d'OPL par une étape de gravure par plasma peut être une source de variabilité des dimensions des contacts. Dans cette nouvelle architecture, la présence du masque « *dur* » de TiN lors de la réalisation de cette étape peut soulever d'autres problématiques.

Ainsi le procédé de gravure de la couche d'OPL doit :

- **permettre un contrôle dimensionnel des motifs transférés de la couche de SiARC dans la couche d'OPL**
- **limiter l'endommagement du masque dur de TiN**

Dans ce chapitre, nous allons caractériser et développer l'étape de gravure de l'OPL. Dans un premier temps, nous ferons un état des lieux de la gravure de l'OPL et par la suite nous discuterons des caractéristiques de gravure de l'OPL par des chimies en N₂/H₂ et COS/O₂ et de leur intégration dans un procédé de double patterning.

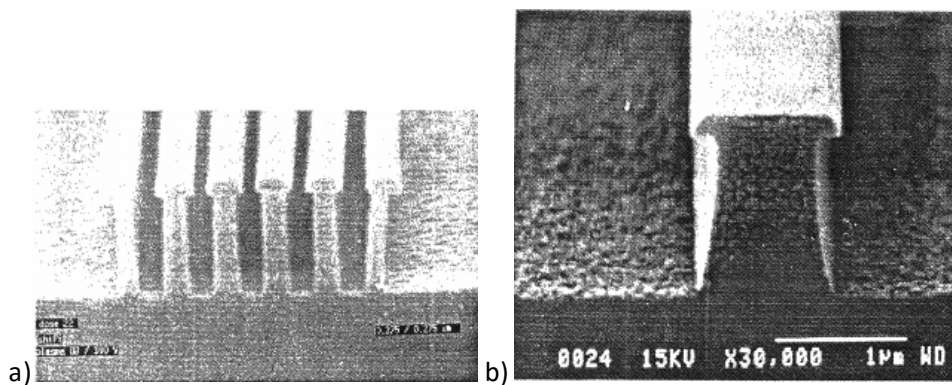
A. Etat de l'art sur la gravure de couches carbonées amorphes (OPL)

Cet état de l'art se base sur une revue de la littérature portant sur la gravure des matériaux carbonés possédant un mécanisme de gravure supposé identique à celui de la gravure de l'OPL. Ainsi les matériaux nommés SiLK, résine photosensible, carbone amorphe seront considérés sous le terme de matériaux carbonés amorphes même si ces matériaux carbonés sont légèrement différents les uns des autres.

1. La gravure par des chimies oxydantes

a) Les plasmas d'O₂

Les plasmas d'oxygène sont caractérisés par une importante réactivité chimique avec le carbone entraînant principalement la formation de produits de gravure volatils comme CO et CO₂ et dans une moindre mesure H₂ ou H₂O permettant d'obtenir des vitesses de gravure importantes sans la formation de résidus carbonés [M.Kak1986, M.Har1989]. Du fait de cette forte réactivité, les radicaux d'oxygène générés dans le plasma tendent à graver latéralement les matériaux carbonés entraînant un élargissement des motifs transférés (définis ici comme les tranchées dans le masque d'OPL), phénomène nommé en microélectronique « undercut » comme le montre la figure III-1 [M.PonA1994].



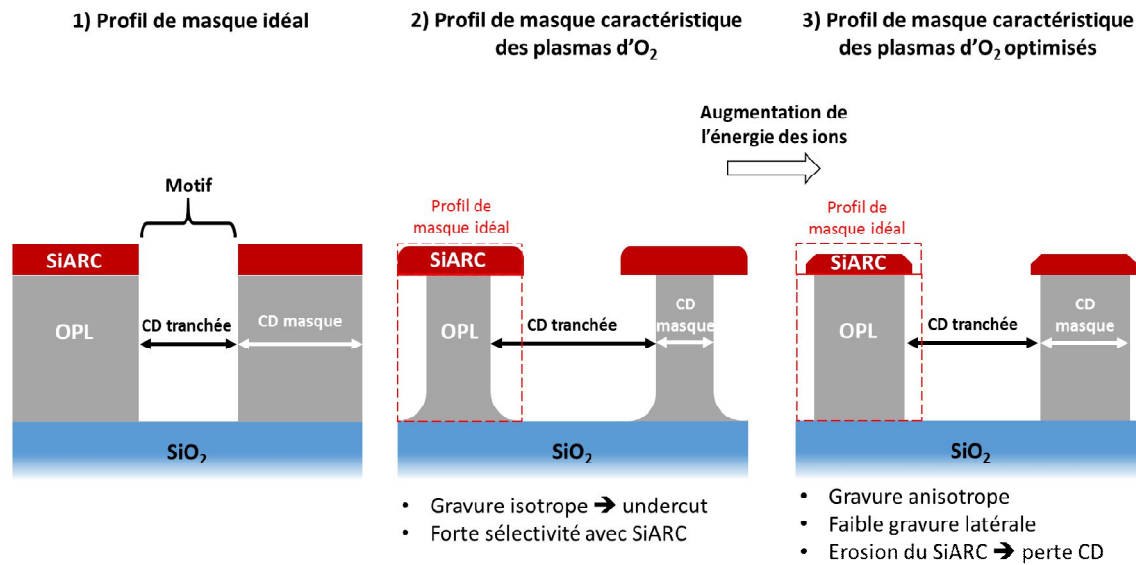
M.Pons et al. Japanese Journal Appl. Phys. vol.33 (1994)

Figure III-1 : Représentation du phénomène d'undercut initié par la gravure de la résine en plasma d'O₂
a) pour des motifs en ligne b) pour un motif isolé

Cette isotropie de la gravure a été limitée dans un premier temps en utilisant des gravures [M.PonB1994] :

- à plus basse pression entraînant une décroissance du flux d'espèces neutres d'oxygène arrivant sur les surfaces carbonées
- à plus forte tension de bias entraînant une augmentation de l'énergie des ions d'oxygène et une pulvérisation d'éléments de fond de tranchées sur les flancs de gravure [M.PonB1994]. Une augmentation de l'énergie des ions se traduit par une plus forte consommation des espèces réactives comme l'oxygène atomique au fond des tranchées ce qui a pour conséquence de minimiser leur impact au niveau de la gravure latérale (effet de loading localisé)

Toutefois, ces modifications ne supprimaient pas complètement le phénomène de gravure latérale sous le masque et généraient une érosion plus importante du masque dur « SiO_x » conduisant à une variation de CD du masque carboné comme le montre la figure III-2 [M.PonB1994].

Figure III-2 : Enjeux de la gravure de l'OPL en plasma O₂

b) Les mélanges à base d'oxygène

Pour éviter l'érosion du masque tout en limitant l'isotropie de la gravure, une solution consiste à ajouter un composé chimique dans le plasma qui permet une passivation à la surface de l'OPL. Cette passivation est inefficace sur le front de gravure à cause du bombardement ionique mais efficace pour bloquer la gravure sur les flancs du matériau carboné exposé principalement aux espèces neutres.

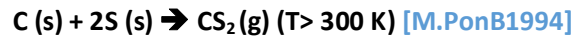
Les points clés de ce type de gravure peuvent être résumés par :

- Une gravure isotrope par les radicaux d'oxygène dans le plasma
- La formation d'une couche de passivation sur les flancs de l'OPL
- Une compétition entre le dépôt des éléments passivants et la gravure de l'OPL

Plusieurs molécules ont été utilisées dans cette optique telles que N₂, HBr, CH₄, SO₂ et dernièrement le COS. Ainsi les plasmas d'O₂/N₂ génèrent une passivation en élément C-N des flancs des masques d'OPL mais cette passivation s'avère insuffisante pour éviter les phénomènes d'« undercut » [K.Pea2005]. Une étude de D.Fuard et al. sur les gravures en chimie O₂/N₂ montre une relation entre le temps de sur gravure de l'OPL et la gravure latérale. Il constate une importante augmentation de la gravure latérale de l'OPL dès lors que la gravure de l'OPL est terminée. Ce phénomène s'explique par une décroissance de l'apport en éléments carbonés issue de la gravure conduisant successivement à une passivation plus faible des flancs de l'OPL et à une gravure latérale plus importante [D.Fua2001].

Les plasmas d'O₂/HBr passivent plus efficacement que les plasmas d'O₂/N₂ les flancs des masques d'OPL mais peuvent entraîner des phénomènes de « bowing » [K.Pea2005] ou encore des phénomènes de flambages des motifs [N.Kof2015]. Des mélanges O₂/N₂/HBr ont montré des résultats prometteurs pour obtenir des gravures anisotropes par une passivation des flancs d'OPL par la formation de sels de NH₄Br [K.Pea2005]. Toutefois la fenêtre de procédés de ce type de plasmas entre une passivation excessive et une attaque des flancs par les radicaux est très mince. Quant aux plasmas d'O₂/CH₄, ils permettent une

passivation des surfaces en éléments carbonés très importante et efficace mais la présence importante de résidus carbonés sur l'ensemble des surfaces peut être problématique pour la suite des procédés de gravure. Une autre solution consiste à une combinaison d'oxygène et de molécules à base de soufre. En effet *M.Pons et al.* montrent que les plasmas d'O₂/SO₂ permettent une passivation très efficace des flancs de l'OPL à température ambiante [M.PonA1994, M.PonB1994]. Cette passivation est générée par du soufre adsorbé sur les surfaces carbonées formant des liaisons C-S. En effet, le soufre est peu volatil dans les conditions de pression et de température utilisées pendant la gravure. Toutefois, au-dessus de 300 K, celui-ci peut former des composés CS₂ qui sont volatils suivant la réaction suivante :



Cette caractéristique est avantageuse dans les procédés de gravure car elle permet une désorption de ces éléments sous formes de CS₂ au début des étapes de gravure suivante de matériaux à base de silicium souvent gravés à des températures supérieures à 300 K. Dernièrement les gravures à base d'O₂/COS ont été introduites. *J.K.Kim et al.* montrent que cette chimie possède le même mécanisme de passivation que les chimies O₂/SO₂. Ils montrent que cette chimie permet une passivation plus uniforme par rapport à une gravure en O₂/HBr permettant d'obtenir une meilleure uniformité des motifs transférés dans l'OPL [J.Kim2013].

Le mécanisme de gravure des plasmas de O₂/COS illustré sur la figure III-3 peut se résumer par :

- une gravure isotrope par les radicaux d'oxygène formant des éléments volatils CO_x
- une interaction entre les éléments soufrés formés dans le plasma et la surface de l'OPL conduisant à la formation de liaison CS en surface de l'OPL
- la formation ou le dépôt d'un film passivant d'éléments CS_x sur les flancs de l'OPL ou au dépôt d'éléments soufrés issue de la phase gazeuse ou de l'éjection d'éléments soufrés issus du front de gravure à travers l'impact des ions

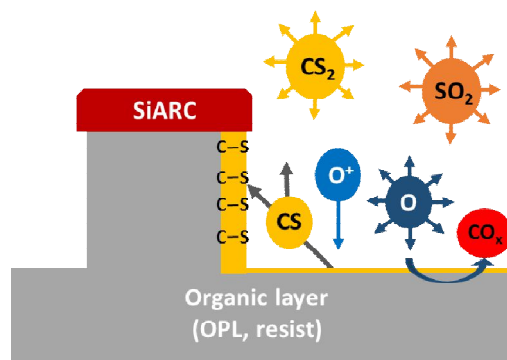
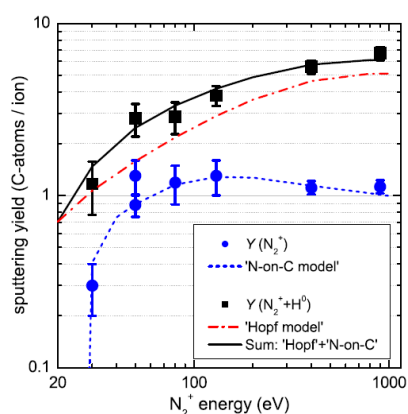


Figure III-3 : Mécanisme simplifié de gravure de l'OPL en chimie oxydante O₂/COS

2. La gravure par des chimies réductrices

Une autre voie pour résoudre la problématique liée à l'isotropie des plasmas d'oxygène consiste à utiliser des chimies réductrices à base d'azote et d'hydrogène [H.Lee2010, T.Mor2015]. Les plasmas de N_2/H_2 génèrent des gravures à fort caractère physique. Lors de la gravure de l'OPL, les ions d'azote (N^+ , N_2^+ , H^+ , NH^+ , NH_x^+) initient une graphitisation et une pulvérisation d'éléments CN de la surface [D.Fua2001, M.Sch2008]. Plus précisément, une étude de H.Nagai *et al.* montre que les radicaux d'azote ne peuvent former d'espèces volatiles CN en surface du carbone sans un bombardement ionique [H.Nag2002]. Ainsi, durant la gravure, une partie des éléments graphités et des composés CN vient se redéposer sur les flancs de l'OPL initiant une passivation des flancs de l'OPL. Toutefois les plasmas à base de N_2 sont caractérisés par une faible vitesse de gravure et par une forte pente des profils de l'OPL [H.Lee2010]. L'ajout d'hydrogène permet d'atténuer ce phénomène de pente et d'augmenter la vitesse de gravure à travers la présence de radicaux d'hydrogène plus réactifs [H.Nag2002]. En effet, dans les plasmas de N_2/H_2 , la présence de radicaux d'hydrogène permet la formation d'espèces volatiles telles que HCN et C_xH_y permettant une gravure plus rapide et plus isotrope de l'OPL. Une étude de M.Schlüter *et al.* montre que le taux de pulvérisation chimique des matériaux de carbone amorphe mesuré sous l'effet des ions N_2^+ seul augmente lorsqu'il est combiné à de l'hydrogène (cf figure III-4).



M.Schlüter *et al.* New Journal of Physics Vol.10 (2008) [M.Sch2008]

Figure III-4 : Taux de pulvérisation chimique du carbone amorphe par le seul bombardement d'ions N_2^+ (bleue) et par le bombardement combiné des ions N_2^+ et d'hydrogène atomique H^0 (noir) en fonction de l'énergie de bombardement des ions.

D'après Nagha, les caractéristiques de la gravure de matériaux carbonés (vitesse de gravure et profils de gravure) par des plasmas contenant de l'azote et de l'hydrogène dépendent du rapport de concentration atomique entre l'hydrogène et l'azote et non de la nature du mélange N/H introduit. Les plasmas de N_2/H_2 auraient donc les mêmes caractéristiques de gravure qu'un plasma de N_2/NH_3 si le rapport des concentrations atomique H/N est le même [H.Nag2002].

Plusieurs problématiques caractérisent les gravures de l'OPL en N_2/H_2 telles que la formation de défauts dans les surfaces des couches à base de silicium [T.Mor2015], notamment une érosion rapide des masques de type SiON et une faible vitesse de gravure due à la faible réactivité de ce type de chimie avec le carbone [H.Nag2002, M.Sch2008].

Le mécanisme de gravure des plasmas de N_2/H_2 schématisé sur la figure III-5 peut se résumer par :

- une gravure chimique par les radicaux d'hydrogène assistée par le bombardement ionique.
- une graphitisation et la formation de CN_x à la surface d'OPL
- une pulvérisation de la couche de graphite/ CN_x
- une passivation des flancs par les éléments graphite et CN pulvérisés

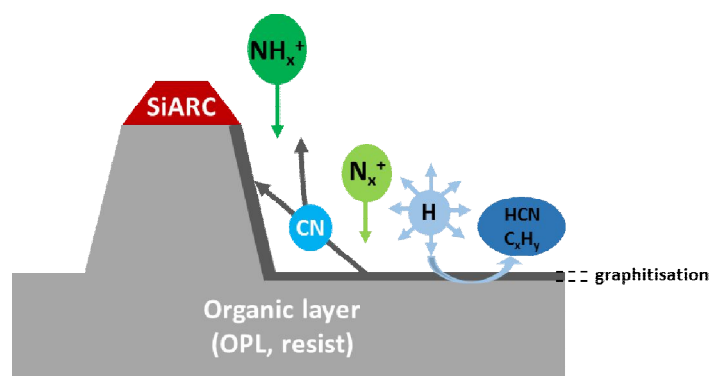


Figure III-5 : Mécanisme simplifié de gravure de l'OPL en chimie réductrice N_2/H_2

B. Etude sur les caractéristiques de l'étape d'ouverture de l'OPL en gravure des contacts

Dans cette section, nous allons étudier l'étape de gravure de l'OPL dans les procédés de gravure des contacts. Dans la littérature, nous avons vu que deux types de chimie de gravure des couches d'OPL étaient utilisés. Deux types de procédés de gravure de l'OPL sont disponibles pour le nœud technologique 14 nm. Un procédé N_2/H_2 avec un rapport (50 % N_2 / 50 % H_2) utilisé pour le nœud technologique 28 nm alors qu'un procédé COS/O_2 à un rapport COS/O_2 de 5% est proposé par l'équipementier TEL. Le procédé COS/O_2 permet en principe d'obtenir une plus grande fenêtre de procédé de gravure de l'OPL permettant d'atteindre les spécifications en termes de CD et de forme du contact. Le détail de ces deux procédés de gravure est rapporté dans le tableau III-1. Ainsi, nous allons comparer deux types de procédés de gravure utilisant des chimies N_2/H_2 et COS/O_2 . Pour ces procédés de gravure de l'OPL, le procédé de gravure de la couche de SiARC est identique ([cf chapitre II.1](#)).

Tableau III-1 : Procédés de gravure de l'OPL utilisés

Procédé	Pression (mtorr)	Puissance HF (W)	Rapport du mélange (%)	Température (°C)	Temps (s)
COS/O_2 (5 %)	30	500	5	20	20
COS/O_2 (17 %)	30	500	17	20	20
N_2/H_2	20	700	50	20	60

1. Caractéristique de la gravure de l'OPL en plasma COS/O₂

a) Caractéristique du procédé de gravure de l'OPL en plasma COS/O₂

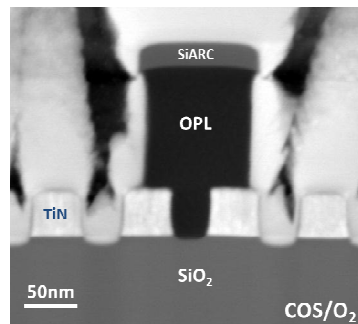


Figure III-6 : Observation STEM des motifs après l'étape de gravure de l'OPL avec le procédé COS/O₂ (5 %)

Nous avons testé le procédé en plasma COS/O₂ (5 %) de gravure de l'OPL sur des plaques comportant l'ensemble de l'empilement du contact ([cf. chapitre II.A](#)). La figure III.6 montre des clichés STEM du profil de l'OPL réalisés après la gravure avec le procédé COS/O₂ (5 %).

Dans le cas d'une gravure de l'OPL en plasma COS/O₂ (5 %), on observe :

- la présence d'un phénomène de gravure latérale « *undercut* » de l'OPL
- quelques bords du masque de SiARC sont peu arrondis

La forme des profils de l'OPL et du SiARC témoigne d'une gravure à forte composante chimique. Ainsi un phénomène d'*undercut* d'environ 7 nm est mesuré dans les flancs du masque d'OPL. En effet, les radicaux d'oxygène vont réagir en surface de l'OPL et graver l'OPL de manière isotrope tandis que les ions d'oxygène accélérés verticalement par le potentiel de la gaine favorisent la composante anisotrope de la gravure [[M.PonsB1994](#)]. Nous avons vu dans l'état de l'art que l'ajout de COS au plasma d'oxygène initie une passivation à base d'éléments soufrés limitant la gravure latérale de l'OPL [[J.Kim2013](#)]. La gravure latérale observée sur les images STEM tend à montrer que la passivation réalisée par l'ajout de COS dans ce procédé de gravure est insuffisante pour limiter l'isotropie due aux radicaux d'oxygène. Le phénomène de gravure latérale de l'OPL observé peut se produire pendant la surgravure de l'OPL car à ce moment la gravure de l'OPL ne capte plus l'oxygène à travers la formation de produit volatil CO_x et de ce fait la fine couche de passivation à base de CS est érodée par les radicaux d'oxygène ce qui génère l'*undercut* observé [[D.Fua2001](#)]. Pendant la surgravure, la proportion d'oxygène radicalaire disponible augmente et contribue donc à l'érosion de la couche de CS qui passive. Notons qu'en l'absence de COS dans la phase gazeuse, la gravure latérale observée serait beaucoup plus importante.

On constate également une consommation du masque de SiARC pendant la gravure de l'OPL. Elle se caractérise par une perte en épaisseur du masque de l'ordre de 15 nm (22 nm, mesuré sur l'observation STEM de la figure III-6, restant sur les 37 nm déposés) et un CD de masque final de 111 nm mesuré sur l'observation STEM de la figure III-6 (avec un CD de masque visé à 146 nm). L'énergie transmise aux ions dans le réacteur « *RIE* » de type CCP utilisé est importante. Ainsi une érosion du masque SiARC durant les différentes étapes de gravure des contacts est inévitable.

Pour caractériser la passivation en soufre générée pendant la gravure, des analyses complémentaires par EDX ont été réalisées après l'étape de gravure de l'OPL par le procédé COS/O₂ (5 %) et sont présentées sur la figure III-7. Ces analyses montrent une faible présence de soufre sur les flancs de l'OPL, ce qui suggère (dans les limites de détection de cette technique pour un élément léger tel que le soufre) que la passivation en soufre sur les flancs de l'OPL est faible ou que les éléments soufrés présents en surface de l'OPL ne sont pas stables à l'air ambiant conduisant à leur désorption comme le suggère *M.Pons et al.* [M.PonsB1994]. Cependant, on remarque une présence conséquente de soufre à la surface du masque dur de TiN. Par ailleurs on observe à travers ces analyses une faible présence de titane sur les flancs de l'OPL suggérant un phénomène de pulvérisation du masque dur de TiN durant la gravure.

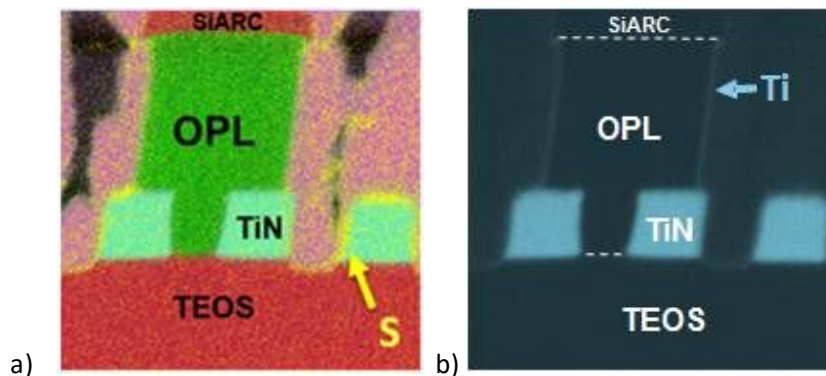


Figure III-7 : Analyses EDX après l'étape d'ouverture d'OPL avec le procédé de gravure en chimie COS/O₂ (5 %) a) pour l'émission de l'élément soufre en jaune b) pour l'émission de l'élément titane en bleu clair

Ainsi, nous avons montré que la passivation réalisée par le procédé de gravure COS/O₂ (5 %) était insuffisante pour limiter le phénomène de gravure latérale. Suivant le mécanisme décrit sur la gravure de l'OPL en plasma COS/O₂ [J.Kim2013], on se propose d'étudier l'effet du rapport de COS/O₂ sur la gravure de l'OPL.

b) Effet du rapport de COS/O₂ sur la gravure de l'OPL

Des études de *M.Pons et al.* sur les plasmas SO₂/O₂ montrent que le débit en éléments soufrés dans le mélange est un paramètre influant pour modifier la proportion de passivation à la surface l'OPL et limiter le phénomène de gravure latérale [M.PonA1994]. Dans nos conditions de gravure, la vitesse de gravure de l'OPL mesurée pour différents rapports de COS/O₂ pour un débit total de COS/O₂ fixé à 240 sccm décroît significativement lorsque le rapport de COS/O₂ augmente comme le montre la figure III-8.

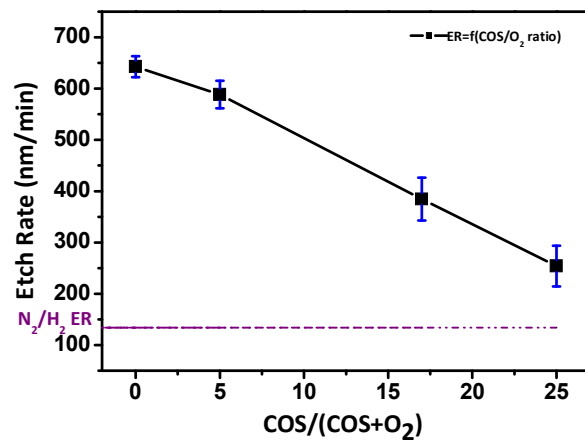


Figure III-8 : Vitesse de gravure de l'OPL en fonction du rapport de COS/(COS+O₂) pour un débit total du mélange COS/O₂ maintenu constant (240 sccm)

Cette décroissance de la vitesse de gravure de l'OPL peut s'expliquer par :

- une passivation plus importante en soufre du front de gravure de l'OPL
- un apport en carbone plus important qui consomme l'oxygène disponible pour graver l'OPL
- une diminution du débit d'oxygène conduisant à une diminution du flux de radicaux d'oxygène en surface de l'OPL.

Pour caractériser les gravures de l'OPL en plasma de COS/O₂, nous proposons d'étudier la phase gazeuse à travers l'analyse des spectres obtenus par la technique de spectroscopie d'émission optique (OES) à un temps donné de la gravure de l'OPL de 8 s pour les rapports de COS/O₂ de 0, 5, 17 et 25 % (cf. figure III-9). L'OES est une technique qualitative et non-quantitative car l'excitation des raies dépend de plusieurs paramètres tels que la section efficace d'excitation de l'élément, la densité électronique et la température électronique [J.Cob1980]. Toutefois la variation d'une même raie dans un plasma où les conditions (pression, débit, température, puissance) n'ont pas été modifiées peut servir d'indication sur la variation de densité d'une espèce dans le plasma.

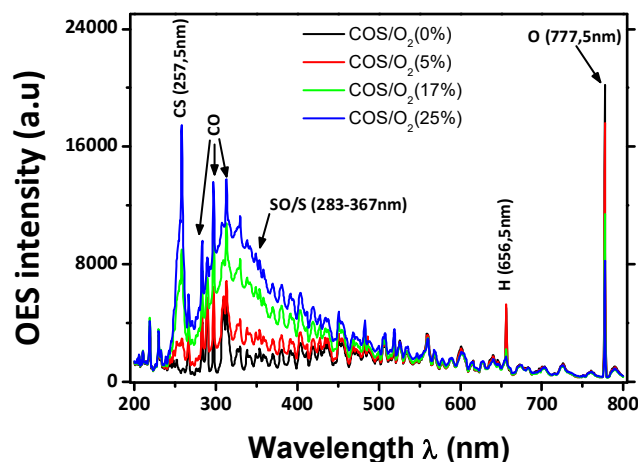


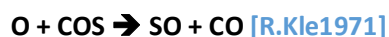
Figure III-9 : Spectres OES à un temps de 8 s de la gravure de l'OPL par le procédé en chimie COS/O₂ pour des rapports de COS/O₂ de 0 % (noir), 5 % (rouge), 17 % (vert), 25 % (bleu).

Tout d'abord on observe que la phase gazeuse du plasma d'O₂ contient des éléments O (777.5 nm), H (656.5 nm), CO (283, 298 et 312 nm), et CF₂ (248.8, 251.5, 259.5 et 262.9 nm) [D.Mal1987]. L'introduction du COS dans le mélange entraîne l'apparition dans la phase gazeuse des espèces CS (257.5 nm), SO et S (entre 283 et 367 nm) [D.Mal1987]. Les éléments SO/S ont un nombre important de raies d'émissions entre 283 et 367 nm que l'on peut qualifier de bosse d'émission « bump ».

La comparaison de ces spectres OES montre que lorsque le rapport de COS/O₂ augmente nous avons:

- une décroissance en intensité des raies d'émissions associées aux éléments oxygène et hydrogène
- une croissance en intensité des raies d'émissions associées aux espèces SO/S, CO
- une importante croissance en intensité des raies d'émissions associées aux espèces CS

Nous avons vu précédemment que la vitesse de gravure de l'OPL diminue lorsque le rapport COS/O₂ augmente, et que les produits de gravure sont du type CO_x. Par conséquent, si les CO_x proviennent essentiellement de la gravure de l'OPL, on s'attend à une diminution de la densité d'espèces CO_x dans le plasma, et donc de l'intensité de leurs raies d'émission lorsque le rapport COS/O₂ augmente. Nous observons le comportement inverse, qui indique une seconde source pour les espèces CO_x qui augmente avec le rapport COS/O₂. D'après la littérature, la réaction la plus favorable entre l'oxygène et les molécules de COS est :



L'augmentation de l'intensité des raies d'émissions associées aux espèces CO_x peut donc s'expliquer par des réactions entre l'oxygène et les molécules de COS qui produisent des molécules CO et SO. Ces réactions peuvent également expliquer la présence de molécules SO dans le plasma.

Toutefois, cette réaction n'est pas la seule à se produire comme le démontre la présence de CS dans la phase gazeuse à partir du rapport de COS/O₂ à 17 %. Cette présence d'éléments CS peut témoigner du phénomène de passivation initié sur la surface de l'OPL. En effet, dans la littérature, il est montré que

cette passivation se réalise par la formation de liaisons CS en surface de l'OPL. On peut suggérer que cette présence dans le plasma peut être due :

- aux éléments CS en surface de l'OPL qui sont désorbés par les ions générés dans le plasma
- à la dissociation de COS dans le plasma ou à une réaction avec les éléments CO, par exemple suivant la réaction $\text{COS} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CS}$, cette réaction pouvant se produire à la surface du substrat ou sur les parois du réacteur

Ces résultats montrent que l'augmentation du rapport COS/O₂ du mélange COS/O₂ modifie la constitution de la phase gazeuse avec une augmentation de la proportion en éléments CS, SO/S et une diminution de la proportion en éléments d'oxygène. Ainsi, on observe que les plasmas de COS/O₂ génèrent une phase gazeuse proche des plasmas SO/O₂ avec au final une forte présence d'éléments SO et S dans le plasma.

Pour vérifier l'effet du rapport de COS/O₂ sur les profils du masque d'OPL, nous avons réalisé une gravure de l'OPL en augmentant le rapport du mélange de 5 à 17 % tout en conservant les autres paramètres plasma du procédé de gravure en COS/O₂ définis dans le tableau III.1.

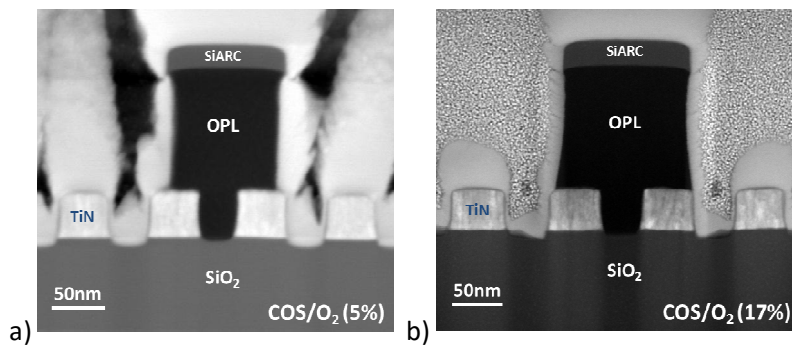


Figure III-10 : Observation STEM des motifs après l'étape de gravure de l'OPL en chimie
a) COS/O₂ à un rapport de 5 % b) COS/O₂ à un rapport de 17 %

Des observations STEM réalisées après ce procédé de gravure de l'OPL montrent (cf. figure III-10) :

- une quasi-absence de gravure latérale du masque d'OPL et des profils globalement droits présentant un léger phénomène de « bowing » qui peut être généré par des effets de charges du masque conduisant à la déflexion des ions vers les flancs de l'OPL durant la gravure.
- une meilleure conservation du masque de SiARC avec une épaisseur et une largeur mesurées sur les observations STEM de respectivement de 29 et 117 nm contre 22 et 112 nm pour un rapport de COS/O₂ de 5 %

Cette optimisation des profils de l'OPL à travers une augmentation du rapport COS/O₂ peut être due à :

- une augmentation de la passivation en éléments soufrés sur les flancs de l'OPL
- une diminution de la densité de radicaux d'oxygène disponibles pour graver les flancs de l'OPL
- une diminution de la vitesse de gravure conduisant à un temps de sur-gravure plus faible (gravures réalisées à temps constant)

Le rapport COS/O₂ est un paramètre important pour optimiser les procédés de gravure de l'OPL en plasma de COS/O₂.

Pour caractériser la passivation en soufre générée pendant la gravure avec ce procédé, des analyses complémentaires par EDX ont été réalisées après l'étape de gravure de l'OPL par le procédé de COS/O₂ (17 %) et sont présentées sur la figure III-11.

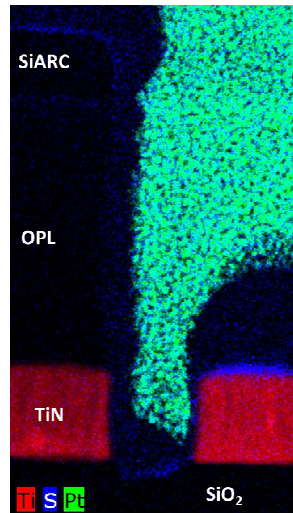


Figure III-11 : Analyses EDX après l'étape d'ouverture d'OPL avec le procédé de gravure COS/O₂ (17 %) a) pour l'émission de l'élément titane en rouge b) l'émission de l'élément soufre en bleu c) pour l'émission de l'élément platine en vert correspondant à l'encapsulation

Ces analyses EDX montrent une quasi-absence de soufre sur les flancs de l'OPL. Au contraire, on observe une présence significative de soufre en surface du masque dur de TiN et du masque de SiARC. Ces résultats semblent confirmer la forte interaction entre le TiN et les éléments soufrés. L'absence de soufre sur l'OPL peut s'expliquer par l'instabilité des éléments soufrés sur les surfaces carbonées à l'air ambiant comme l'évoquent *M.Pons et al.* [M.PonB1994]. Aussi, on note une absence de titane sur les flancs de l'OPL au contraire de ce qui avait été observé pour le procédé de gravure COS/O₂ (5 %). **Ces résultats semblent montrer que l'augmentation du rapport de COS/O₂ réduit le phénomène de pulvérisation du masque dur de TiN, vraisemblablement par protection du TiN par des produits du type CS.**

Nous avons vu que le procédé de gravure initial en chimie COS/O_2 se caractérise par un phénomène de gravure latérale témoignant d'une isotropie excessive de ce procédé. Nous avons amélioré ce procédé de gravure en augmentant le rapport de COS/O_2 pour obtenir des profils quasi-droits dans l'OPL et en atténuant la perte en CD du masque par une meilleure sélectivité vis-à-vis du SiARC. Nous avons montré qu'une augmentation du rapport de COS/O_2 évite la présence de titane sur les flancs de l'OPL.

Nous avons vu à travers l'OES qu'une augmentation du rapport de COS/O_2 conduit à une augmentation des éléments SO et CS dans la phase gazeuse. Cette augmentation d'éléments soufrés dans la phase gazeuse peut favoriser une passivation des flancs de l'OPL.

Nous avons vu que ces améliorations pouvaient être dues :

- à une plus grande passivation en éléments soufrés
- à une réduction de la densité d'oxygène radicalaire
- à une diminution de la sur-gravure du procédé par rapport au procédé initial

2. Caractéristique de la gravure de l'OPL en plasma N_2/H_2

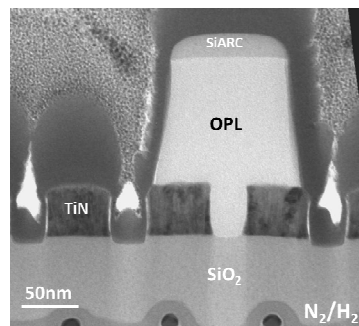


Figure III-12 : Observation TEM des motifs après l'étape de gravure de l'OPL avec le procédé N_2/H_2 à un rapport de 50 %

Dans le cas d'une gravure en N_2/H_2 de l'OPL, on observe sur la figure III-12 :

- des profils d'OPL pentus avec une largeur de masque supérieure au bas de l'OPL.
- que le masque de SiARC définit le CD du masque d'OPL à son sommet.
- que les bords du masque de SiARC présentent un profil arrondi

La forme des profils de l'OPL et du SiARC témoigne d'une gravure à caractère moins réactive chimiquement que précédemment avec la chimie COS/O_2 . En effet on constate une consommation du masque de SiARC pendant la gravure de l'OPL en N_2/H_2 . Elle se caractérise par une perte en épaisseur de l'ordre de 19 nm (18 nm mesurés contre 37 nm au départ) et une perte en CD de l'ordre 45 nm (101 nm mesurés contre 146 nm visés au départ) (cf. figure III-12).

Contrairement aux motifs gravés avec un procédé COS/O_2 , les analyses EDX présentées sur la figure III-13 ne révèlent aucune présence de titane sur les flancs de l'OPL lorsque l'OPL est gravé en plasma N_2/H_2 .

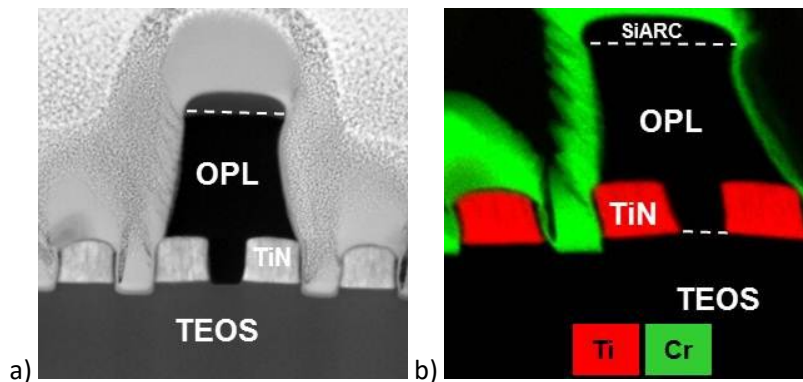


Figure III-13 : a) Observation TEM et b) analyses EDX de l'émission de l'élément titane (en rouge) après l'étape d'ouverture d'OPL avec le procédé de gravure en chimie N_2/H_2

Nous avons vu que le procédé de gravure en N_2/H_2 se caractérisait par une gravure à caractère physique conduisant à des profils pentus de l'OPL. Nous avons vu que cette gravure ne conduisait pas un phénomène de pulvérisation significative du masque dur de TiN.

Dans cette section nous avons caractérisé les procédés de gravure de l'OPL en chimie de N_2/H_2 et COS/O_2 . Nous avons montré que chacune de ces gravures génère des profils de gravure d'OPL caractéristiques des mécanismes de gravures en chimie réductrice et oxydante répertoriés dans la littérature.

La gravure par un procédé en chimie COS/O_2 est caractérisée par :

- un phénomène de gravure latérale « undercut » dans le masque d'OPL témoignant d'une gravure à caractère chimique
- une plus faible érosion du masque de SiARC par rapport aux procédés N_2/H_2
- un phénomène de pulvérisation du masque dur en TiN dont les produits se déposent sur les flancs de l'OPL pour le procédé de COS/O_2 (5 %)
- une présence de soufre principalement en surface du TiN

La gravure par un procédé en chimie N_2/H_2 est caractérisée par :

- des profils pentus des flancs de l'OPL témoignant d'une gravure à caractère fortement assisté par le bombardement ionique
- une érosion plus importante du masque de SiARC que les procédés en chimie COS/O_2
- une faible pulvérisation du masque dur en TiN

Pour déterminer exactement les mécanismes d'interaction intervenant entre les matériaux des différents masques et les plasmas lors de la gravure de l'OPL, une caractérisation chimique de la surface de l'OPL et du TiN après l'exposition aux chimies de gravure de l'OPL est nécessaire.

C. Analyses XPS de la surface de l'OPL et du TiN

Pour déterminer les mécanismes sous-jacents intervenant lors des gravures de l'OPL en plasmas de N_2/H_2 et COS/O_2 , nous avons réalisé des analyses XPS ex-situ sur des pleines plaques d'OPL et de TiN après l'exposition à ces différentes chimies. L'épaisseur des dépôts est équivalente à celle utilisée lors de la réalisation de l'empilement des contacts. Les conditions d'analyses et de traitement des spectres obtenus sont précisées dans le chapitre II.A.

1. Interaction entre l'OPL et les plasmas de gravure de l'OPL

Nous avons vu que la gravure de l'OPL en plasma N_2/H_2 se caractérise par un phénomène de pulvérisation d'éléments CN et graphités en surface de l'OPL initiant une passivation des flancs de l'OPL. Au contraire nous avons vu que la gravure par les plasmas de COS/O_2 résulte d'une compétition entre la gravure réalisée par les éléments d'oxygène et le dépôt d'éléments soufrés en surface. Ainsi ces analyses doivent permettre de déterminer :

- la modification en surface de l'OPL initiée pour les deux procédés utilisés
- dans le cas de la chimie de COS/O_2 , l'évolution de cette modification en fonction du rapport de COS/O_2 utilisé.

Pour ces analyses XPS, des pleines plaques d'OPL ont été exposées au procédé de gravure en N_2/H_2 et au procédé de gravure en COS/O_2 pour des rapports de COS/O_2 de 5, 17 et 25 %. Les concentrations obtenues par les analyses XPS sont présentées dans le tableau III-2 ci-dessous.

Condition	% C	% O	% N	% S
OPL Ref	77	23	0	0
COS/O_2 (5 %)	82	17	0	1
COS/O_2 (17 %)	78	16	0	6
COS/O_2 (25 %)	74	14	0	11
N_2/H_2	80	12	8	0

Tableau III-2 : Mesure des concentrations des éléments chimiques présents à la surface de OPL par analyses XPS

Pour toutes les analyses XPS réalisées, on observe une composition de surface de l'OPL constituée majoritairement de carbone et d'oxygène. Dans l'ensemble des conditions analysées, le pic majoritaire du carbone est identifié à 285 eV. Contrairement à ce qui est montré dans la littérature pour les plasmas à base de N_2 , nous ne pouvons confirmer la présence d'une couche graphitée. Entre les procédés de gravure en N_2/H_2 et de COS/O_2 , on constate une différence de composition du front de gravure.

Pour une exposition au procédé de gravure en chimie COS/O_2 , on observe la présence de soufre en surface de l'OPL quel que soit le rapport COS/O_2 utilisé. Toutefois, pour le procédé initial COS/O_2 (5 %), on observe une faible concentration de soufre en surface de l'OPL d'environ 1 %. Ceci montre que peu d'espèces soufrées restent à la surface de l'OPL en régime stationnaire et dans ces conditions de gravure. De plus on observe à partir de ces analyses que la concentration en soufre à la surface de l'OPL augmente fortement lorsque le rapport de COS/O_2 augmente. Elle augmente de 1 à 6 puis 11 % lorsque le rapport de COS/O_2 augmente de 5 à 17 puis 25 %. Ces résultats suggèrent qu'un procédé de gravure de l'OPL en plasmas COS/O_2 avec un rapport $COS/O_2 > 5$ % est plus adapté pour former des espèces soufrées à la surface de l'OPL. On peut également supposer que la concentration d'éléments soufrés

augmente sur les flancs lorsque le rapport COS/O_2 augmente, ce qui peut expliquer la réduction de la gravure latérale observée dans la partie précédente. Deux mécanismes sont possibles pour la passivation des flancs à base de soufre : soit le soufre atomique peut se condenser sur les flancs de l'OPL et passiver sa surface, soit la couche de CS formée à la surface de l'OPL est pulvérisée par les ions directement sur les flancs. Il est très difficile de savoir lequel de ces deux mécanismes est le plus important.

Les spectres de l'élément $\text{S}2p$ obtenus après l'exposition au procédé de COS/O_2 pour différents rapports montrent une composante principale à 163 eV associée aux liaisons C-S et une faible composante à 167 eV (cf. figure III-14). Cette dernière composante est associée aux liaisons S-O [J.Bal2011] et elle est observée pour les rapports de COS/O_2 de 17 et 25 %. **Ces résultats montrent que le soufre est principalement lié au carbone, ce qui est cohérent avec les mécanismes décrits dans la littérature concluant à une formation de liaisons C-S en surface de l'OPL générées par l'exposition aux plasmas de COS/O_2 [J.Kim2013].**

Pour une exposition au procédé N_2/H_2 , on observe une concentration d'azote en surface de l'OPL de 8 %. L'observation du spectre de l'élément $\text{N}1s$ obtenu après l'exposition au procédé N_2/H_2 montre une composante principale à 399 eV associée dans la littérature aux liaisons N-C [A.Dem2000]. **Ces résultats confirment la formation d'espèces CN en surface de l'OPL qui peuvent éventuellement être pulvérisées par le bombardement ionique et se déposer sur les flancs des motifs, jouant ainsi le rôle de couches de passivation.**

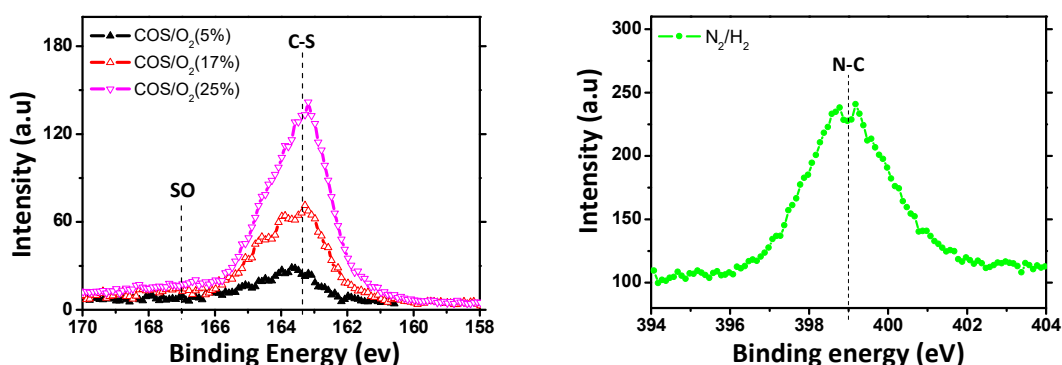


Figure III-14 : a) Spectres de l'élément $\text{S}2p$ de la surface de l'OPL exposé à des plasmas de COS/O_2 pour des rapports de COS/O_2 de 5 (noir), 17 (rouge) et 25 % (rose) b) Spectre de l'élément $\text{N}1s$ de la surface de l'OPL exposée à un plasmas de N_2/H_2

Dans cette section nous avons étudié l'interaction entre les plasmas de gravure de l'OPL et l'OPL. Ainsi, dans le cas des plasmas de COS/O_2 nous avons montré que :

- des éléments soufrés principalement sous la forme CS se forment à la surface de l'OPL
- la proportion d'élément CS augmente suivant le rapport de COS/O_2 utilisé
- pour le procédé COS/O_2 (5 %), la concentration d'espèces CS en surface est très faible (1 %)

Dans le cas des plasmas de N_2/H_2 , nous avons montré que :

- Des liaisons N-C se forment à la surface de l'OPL

2. Interaction entre le TiN et les plasmas de gravure de l'OPL

Au travers des analyses EDX réalisées dans la section précédente, nous avons vu qu'une interaction entre les plasmas de COS/O₂ et le TiN conduit à :

- un phénomène de pulvérisation du masque dur en TiN conduisant à un redépôt de titane sur les flancs de l'OPL observé pour un faible rapport de COS/O₂ de 5 %
- une présence de soufre à la surface du TiN

De plus, nous avons montré que ce phénomène de pulvérisation du masque dur en TiN ne se produit pas lorsque l'OPL est gravé en chimie N₂/H₂. Pour définir les mécanismes sous-jacents de cette interaction entre les plasmas COS/O₂ et le TiN, nous avons réalisé des analyses XPS sur des plaques de TiN après une exposition aux plasmas de N₂/H₂ et aux plasmas de COS/O₂ pour des rapports de 5, 17 et 25 %. Les concentrations obtenues par les analyses XPS sont présentées dans le tableau III-3.

Condition	% Ti	% N	% O	% S	% F	% C
TiN référence	30	30	29	0	2	9
COS/O ₂ (5 %)	16	5	56	7	6	10
COS/O ₂ (17 %)	15	7	52	8	5	13
COS/O ₂ (25 %)	19	7	45	6	10	13
N ₂ /H ₂	27	21	35	0	7	10

Tableau III-3 : Concentration de la surface du TiN obtenues par analyses XPS

Les analyses de surface du TiN montrent que :

- le TiN après dépôt (TiN référence) utilisé dans l'architecture du contact est significativement oxydé en surface
- l'exposition du TiN à des plasmas de COS/O₂ entraîne une oxydation significative de la surface du TiN et la présence d'éléments soufrés à la surface qui évolue peu suivant le rapport de COS/O₂ (environ 7 % de soufre)
- les surfaces de TiN présentent en surface une contamination carbonée et fluorée significative

Les composés à base de titane sont connus pour être des composés très réactifs avec les éléments présents dans leur environnement. Ainsi la forte proportion en éléments fluorés peut être due à la présence de fluor sur les parois des équipements de gravure et d'analyses utilisés ou à des effets de contamination croisée dans les FOUP [A.Lag2007]. La forte proportion de carbone observé en surface du TiN est due à la capacité du titane à réagir avec son environnement. En effet, le titane a été souvent utilisé dans les systèmes de pompage sous vide pour pomper les éléments carbonés.

a) Observation du spectre de l'élément Ti2p

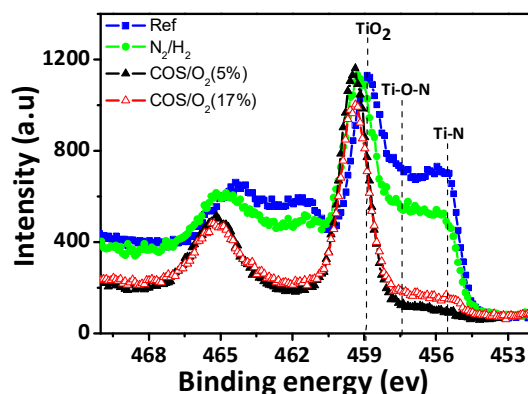
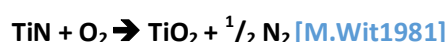


Figure III-15 : Spectres Ti2p de la surface de TiN a) après dépôt (Ref) (bleu) et après exposition b) à un plasma de N₂/H₂ (vert) c) un plasma de COS/O₂ (5 %) (noir) d) un plasma de COS/O₂ (17 %) (rouge)

L'observation des spectres de l'élément Ti2p obtenus après l'exposition aux différents plasmas montre un léger décalage de la composante principale associée aux liaisons Ti-O d'environ 0,5 eV vers les hautes énergies (cf. figure III-15). Ce décalage pourrait correspondre à la formation de liaisons Ti-F répertoriées dans la littérature à 460,5 eV [N.Pos2010]. Ainsi, l'addition de ces deux composantes à celle majoritaire du Ti-O (459 eV) entraîne le décalage du pic Ti-O vers les plus fortes énergies.

Concernant l'exposition du TiN à des plasmas de COS/O₂, l'observation du spectre de l'élément Ti2p montre que le rapport d'intensité entre les pics associés aux environnements TiN et TiO₂ décroît fortement par rapport à la condition de référence lorsque le TiN est exposé à un plasma de COS/O₂, passant d'un rapport d'intensité d'environ 1 pour la référence à un rapport d'intensité d'environ 0,1 pour l'exposition aux plasmas de COS/O₂ (cf. figure III-15). Ceci suggère que nous avons un phénomène important d'oxydation du TiN en surface initié par les plasmas de COS/O₂. En effet, il est connu que les surfaces de TiN s'oxydent facilement à travers la réaction



Dans le cas d'une exposition à un plasma de N₂/H₂, on observe sur le spectre de l'élément Ti2p une oxydation partielle de la surface de TiN pouvant être due à un phénomène de réoxydation plus important de l'échantillon lors de sa remise à l'air (cf. figure III-15). En effet les plasmas créent souvent des surfaces plus réactives par la formation de liaisons pendantes. Toutefois on constate dans le cas d'une exposition à un plasma de N₂/H₂ la présence encore conséquente d'une composante associée à l'environnement Ti-N.

Ces résultats suggèrent que la modification du TiN initiée par les plasmas de COS/O₂ consiste en une forte oxydation de la surface du TiN.

b) Observation du spectre de l'élément S2p

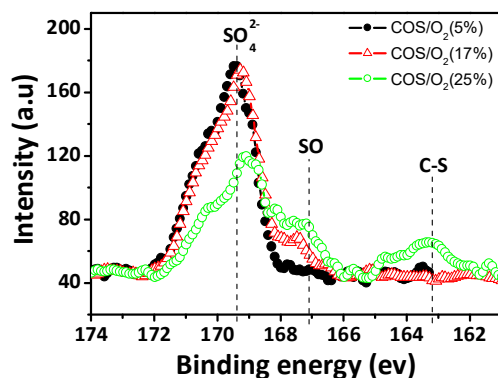


Figure III-16 : Spectres S2p de la surface de TiN a) un plasma de COS/O₂ pour un rapport de 5 % (noir) b) un plasma de COS/O₂ pour un rapport de 17 % (rouge) c) un plasma de COS/O₂ pour un rapport de 25 % (vert)

L'interaction entre le TiN et les plasmas de COS/O₂ se caractérise par une présence significative de soufre en surface du TiN. Le pourcentage de soufre mesuré en surface du TiN évolue peu selon le rapport de COS/O₂ utilisé (cf. Tableau III-3). L'observation des spectres de l'élément S2p de la surface de TiN obtenus après l'exposition aux différents rapports de COS/O₂ montre que plus le rapport de COS/O₂ augmente plus le nombre de composantes en éléments soufrés augmente en surface du TiN (cf. figure III-16). Ainsi, on observe une composante principale commune à 169,4 eV associée aux éléments SO₄²⁻. Une autre composante à 167 eV associée aux composés SO adsorbés en surface est présente sur les spectres obtenus pour des expositions à des rapports de COS/O₂ de 17 et 25 %. Finalement, pour une exposition à un rapport de COS/O₂ de 25 %, une composante associée aux liaisons C-S à 163,2 eV est observée en plus des deux autres composantes précédemment citées. **Ainsi l'interaction entre le TiN et les plasmas de COS/O₂ conduit principalement à la formation d'acide sulfurique à la surface du TiN alors que nous avons vu précédemment que l'interaction entre l'OPL et les plasmas COS/O₂ conduit à la présence d'éléments CS.** Rappelons que ces mesures XPS sont effectuées *ex-situ*, et donc que la présence de SO₄²⁻ en surface du TiN peut éventuellement provenir d'une réaction entre les espèces présentes en surface du TiN après gravure et l'humidité ambiante lors de la remise à l'air. A fort rapport COS/O₂, une partie des espèces SO et C-S du plasma semble s'adsorber en surface du TiN.

Dans cette section nous avons étudié l'interaction entre les plasmas de gravure de l'OPL et le TiN. Ainsi dans le cas des plasmas de COS/O₂ nous avons observé :

- une oxydation quasi-complète de la surface du TiN
- le rapport de COS/O₂ influe peu sur la proportion en soufre à la surface de TiN
- le soufre présent en surface du TiN est principalement sous la forme d'acide sulfurique
- pour des rapports de COS/O₂ plus important, la présence d'éléments CS est identifiée en surface du TiN

Dans le cas des plasmas de N₂/H₂, nous avons observé :

- une oxydation partielle de la surface du TiN

D. Discussion

Dans les sections précédentes, nous avons mis en évidence les caractéristiques des gravures de l'OPL en chimie N_2/H_2 et COS/O_2 . La première problématique de la gravure de l'OPL concerne le contrôle dimensionnel du masque d'OPL censé définir les motifs à transférer. L'autre problématique de la gravure de l'OPL dans le cadre des gravures contacts au nœud technologique à 14 nm réside dans l'interaction entre les procédés de gravure et le masque dur de TiN. Dans ce cas nous avons vu que les procédés de gravure de l'OPL en plasma COS/O_2 interagissaient fortement avec le masque dur en TiN. Cette interaction se traduit par une pulvérisation de titane sur les flancs de l'OPL issue du masque dur en TiN dans le cas d'un faible rapport de COS/O_2 , une forte oxydation du titane et un dépôt d'éléments soufrés en surface du TiN sous la forme d'acide sulfurique, vraisemblablement dus à la remise à l'air de l'échantillon après gravure qui favorise la formation d'acide sulfurique. Nous proposons de discuter les problématiques liées au contrôle dimensionnel pour les deux procédés étudiés, puis les mécanismes conduisant à la forte pulvérisation du titane et les conséquences potentielles de la présence d'acide sulfurique à la surface de TiN.

1. Contrôle dimensionnel pour les procédés de gravure de l'OPL en chimie de COS/O_2 et de N_2/H_2

Auparavant, nous avons étudié les gravures de l'OPL par un procédé en chimie COS/O_2 et N_2/H_2 . Nous avons vu que les caractéristiques des profils obtenus pour ces procédés sont cohérents avec les mécanismes de gravure de l'OPL décrits dans la littérature pour ces chimies. Ainsi, le procédé en chimie N_2/H_2 conduit à des profils du masque d'OPL pentus tandis que le procédé COS/O_2 conduit à des profils droits. Toutefois, nous avons vu que pour le procédé COS/O_2 (5 %), la gravure de l'OPL se caractérise par un phénomène d'undercut de l'OPL témoignant du caractère chimique de cette gravure. Ce phénomène d'undercut n'est pas observé pour le procédé COS/O_2 (17 %). Pour pouvoir comparer ces deux procédés, nous avons récapitulé dans le tableau III-4 les principales mesures obtenues sur les observations TEM et CD-SEM en vue de dessus réalisées après les procédés de gravure de l'OPL. Les mesures reportées dans le tableau III-4 correspondent au CD des masques où le CD en haut de motif est nommée CD_{min} , le CD au bas du motif est noté CD_{max} et la différence de CD entre le bas et le haut du motif représentatif de la pente du motif est notée CD_{bias} .

Mesures	Valeur initiale visée	COS/O_2 (5 %)	COS/O_2 (17 %)	N_2/H_2
Epaisseur SiARC (nm)	37	22	29	19
Vitesse de gravure du SiARC (nm/min)	/	45	24	18
CD SiARC (nm)	146 (CD visé)	111	117	101
CD_{min} OPL (nm)	/	96	110	101
CD_{max} OPL (nm)	/	103	127	129
CD_{bias} OPL (nm)		7	17	28

Tableau III-4 : Caractéristiques des masques après les procédés de gravure de l'OPL

Les trois procédés étudiés consomment une partie du masque de SiARC. On peut voir que cette consommation du masque de SiARC est plus importante dans le cas du plasma N_2/H_2 , et qu'elle diminue

lorsque le rapport COS/O_2 augmente en plasmas COS/O_2 . Dans tous les cas, l'épaisseur du masque restant est suffisante pour graver tout l'OPL. On peut remarquer que la vitesse de gravure du SiARC est plus faible en plasma N_2/H_2 qu'en plasma COS/O_2 , mais que cette réduction de la vitesse de gravure est contrebalancée par un temps de procédé plus long qui conduit *in-fine* à une consommation plus importante du SiARC. La consommation du masque de SiARC est due probablement à un phénomène de pulvérisation par les ions de forte énergie générés dans le réacteur CCP utilisé dans cette étude.

Nous avons vu que le SiARC présente des bords arrondis, en particulier dans le cas du plasma N_2/H_2 . Cette gravure préférentielle des bords du masque conduit à une réduction du CD du masque qui est d'autant plus importante que l'épaisseur de masque restant est faible.

Concernant le CD du masque d'OPL, on peut voir que le CD est systématiquement inférieur au CD visé, ce qui s'explique en partie par la réduction du CD du SiARC. Dans le cas du plasma COS/O_2 (5 %), le CD de l'OPL est inférieur à celui du SiARC en raison de la gravure latérale. Ce profil est cependant très droit avec seulement 7 nm de différence entre son CD au bas du motif et en haut du motif. En augmentant le rapport COS/O_2 à 17 %, le profil devient pentu avec un léger bowing qui donne une différence du CD de l'OPL de 17 nm entre son CD maximum et minimum. Lorsque l'OPL est gravé en plasma N_2/H_2 , cette différence est de 28 nm.

Ces mesures des épaisseurs et des dimensions des masques de SiARC et d'OPL montrent que :

- Le CD final est guidé par le CD du SiARC qui est lui-même fortement contrôlé par la pulvérisation du SiARC
- Le rapport COS/O_2 contrôle le profil et permet d'aller d'un profil vertical à un profil en pente
- Le procédé COS/O_2 (17 %) présente le meilleur contrôle dimensionnel parmi les procédés étudiés ici. Cependant le CD final reste 19 nm inférieur au CD visé.

2. Pulvérisation du titane

Les analyses EDX ont montré la présence de titane sur les flancs de l'OPL lorsque l'OPL est gravé avec un procédé en COS/O_2 (5 %). Au contraire, on n'observe pas de titane dans le cas d'un procédé en N_2/H_2 et d'un procédé optimisé en COS/O_2 (17 %). Les mesures d'épaisseur du masque dur de TiN après les procédés de gravure de l'OPL ne montrent pas de différence significative entre les différents procédés de gravure de l'OPL testés. Cependant, les observations TEM montrent que le procédé en chimie COS/O_2 induit une érosion des facettes du masque dur (cf. figure III-9 et 11). Pour mesurer cette consommation du masque dur en TiN, nous avons fait le rapport entre l'aire du masque dur en TiN exposé à la gravure (i.e. non protégé par l'OPL) et l'aire du masque dur en TiN non-exposé à la chimie de gravure de l'OPL (i.e. protégé par l'OPL) sur les observations TEM. Ainsi nous avons pu établir la perte du masque dur due aux différents procédés de gravure de l'OPL (cf. tableau III-5).

$$\text{Perte du masque dur de TiN (\%)} = \left(\frac{\text{Aire du masque dur de TiN exposé}}{\text{Aire du masque dur de TiN non exposé}} \right) * 100$$

Mesures	COS/O ₂ (5 %)	COS/O ₂ (17 %)	N ₂ /H ₂
Perte du masque dur de TiN (%)	10	6	2

Tableau III-5 : Perte du masque dur de TiN après les procédés de gravure de l'OPL

Nous pouvons voir dans le tableau III-5 que la perte du masque dur de TiN est la plus importante dans le cas du procédé COS/O₂ (5 %) où elle est estimée à 10 %. Avec un rapport COS/O₂ de 17 % ou avec le procédé en N₂/H₂, cette consommation est réduite à respectivement 6 % et 2 %. Ce résultat montre que le titane est plus fortement pulvérisé par le procédé d'ouverture OPL en COS/O₂ avec un rapport COS/O₂ de 5 %, ce qui est cohérent avec la présence de titane sur les flancs de l'OPL dans ce cas uniquement.

Cette problématique de pulvérisation des masques durs de TiN peut devenir un enjeu majeur pour la gravure des semi-conducteurs avec l'utilisation actuelle de procédés doubles, triple, quadruple patterning. Il est connu que le retrait du titane sur des surfaces organiques est difficile et peut entraîner des problèmes de défektivité [H.Lee2008].

Plusieurs mécanismes peuvent être à l'origine des différences de consommation du TiN. Nous listons ici ces mécanismes, que nous discuterons par la suite.

- Un impact de la nature chimique du TiN
- Une différence liée au temps d'exposition du TiN aux procédés
- Un procédé de gravure moins agressif en N₂/H₂ qu'en COS/O₂

➤ Impact de la nature chimique du TiN.

Nous avons vu au travers des analyses XPS réalisées sur le TiN que l'exposition à des plasmas de COS/O₂ entraîne l'oxydation de la surface de TiN. Une modification de la nature d'un matériau peut expliquer un changement de sa résistance aux procédés de pulvérisation. Pour étudier cette hypothèse, nous comparons les énergies de dissociation des liaisons Ti-N et Ti-O dans le tableau III.6. On constate que l'énergie des liaisons Ti-O est plus importante que l'énergie des liaisons Ti-N (cf. tableau III.6). Cela indique que les composés TiO₂ sont plus stables que les composés TiN, ce qui conduit généralement à une vitesse de pulvérisation inférieure [M.Nak2004]. Par conséquent, il est peu probable que l'oxydation du TiN favorise le taux de pulvérisation du titane. Cependant, il n'est pas exclu que des phénomènes indirects comme des phénomènes liés aux contraintes mécaniques des couches, aux effets de charge ou à la présence d'acide sulfurique en surface du TiN puissent participer à favoriser la pulvérisation de l'oxyde de titane par rapport au TiN.

Dans le cas du plasma COS/O₂ avec un rapport COS/O₂ de 17 %, les espèces CS_x présentes en surface du TiN peuvent partiellement protéger la surface du TiN et réduire sa pulvérisation.

Liaisons	Energie de dissociation (eV)
Ti-Ti	1,5
Ti-N	4,8
Ti-S	4,3
Ti-O	6,9

Tableau III-6 : Energies de dissociation pour différents composés à base de titane [Y.Luo]

➤ **Un temps de sur gravure plus élevé**

Nous avons vu que la vitesse de gravure de l'OPL en chimie N_2/H_2 est bien plus faible que celle obtenue avec le procédé en chimie COS/O_2 (5 %). A travers les vitesses de gravure de l'OPL présentées figure III-1 et en considérant les épaisseurs d'OPL (mesurées sur les observations TEM présentées figure III-6 et III-11) au-dessus du TiN, nous estimons le temps de surgravure de l'OPL (et donc d'exposition du TiN). Pour le procédé N_2/H_2 , nous l'estimons à environ 8 s et pour le procédé de gravure COS/O_2 (5 %), nous l'estimons à environ 9 s. Ainsi, le masque dur en TiN est exposé aux ions générés par le plasma COS/O_2 et N_2/H_2 durant quasiment le même temps. Le temps de surgravure ne serait donc pas la cause principale de la pulvérisation du masque dur de TiN observée pour le procédé en chimie COS/O_2 (5 %). Toutefois, nous avons vu auparavant que la perte en surface du masque dur de TiN diminue lorsque le rapport de COS/O_2 utilisé augmente (17 %) (cf. [Tableau III-5](#)). Dans ce procédé à un rapport de COS/O_2 de 17 %, le temps de surgravure est plus faible (estimé à 3 s à partir des vitesses de gravure présentées figure III-1) car la vitesse de gravure est plus faible et que le temps de gravure total est conservé par rapport au procédé de gravure en COS/O_2 à un rapport de 5 %. Ces résultats tendent à montrer qu'une diminution du temps de surgravure entraîne une plus faible pulvérisation du masque dur de TiN, mais ne permettent pas d'expliquer la plus faible pulvérisation du TiN avec le plasma N_2/H_2 .

➤ **Un procédé de gravure plus agressif en COS/O_2 qu'en N_2/H_2**

La pulvérisation est un phénomène physique de transfert de quantité de mouvement entre un ion incident et un atome de la cible qui conduit à l'éjection d'un ou plusieurs atomes de la cible. Il est connu que le taux de pulvérisation augmente avec le flux d'ions et la racine carrée de l'énergie des ions, ainsi qu'avec l'angle d'incidence des ions par rapport à la normale de l'échantillon (jusqu'à un angle critique). Le rendement de pulvérisation est maximal lorsque les atomes de la cible et les ions incidents ont des masses proches. Il est difficile de prévoir des différences de flux et d'énergie des ions entre un plasma N_2/H_2 et un plasma COS/O_2 . Cependant, en supposant un phénomène purement physique pour la gravure du SiARC, nous pouvons voir que le procédé de gravure en COS/O_2 est plus agressif que le procédé à base de N_2/H_2 puisque la vitesse de gravure du SiARC est 2,5 fois plus élevée en COS/O_2 qu'en N_2/H_2 . Par conséquent, on peut attendre une vitesse de pulvérisation du TiN plus importante en plasma COS/O_2 qu'en N_2/H_2 . Notons qu'en augmentant la proportion de COS dans le mélange, on réduit la pulvérisation du SiARC ainsi que celle du TiN, même si cette dernière peut également être réduite par la réduction du temps d'exposition (voir point précédent).

Dans cette section, nous avons discuté du phénomène de pulvérisation du masque dur de TiN par les procédés de gravure en chimie de COS/O_2 qui conduit à la présence de titane sur les flancs de l'OPL. Nous avons vu que la différence de pulvérisation du titane entre le plasma COS/O_2 et N_2/H_2 pouvait s'expliquer par des conditions de plasma plus agressives en COS/O_2 qu'en N_2/H_2 avec nos conditions expérimentales.

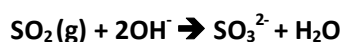
Par ailleurs, nous avons vu que la pulvérisation du titane en plasma COS/O_2 pouvait être réduite en augmentant le rapport COS/O_2 à temps de gravure constant, du fait de la protection du titane par les espèces CS_x et/ou de la réduction du temps d'exposition du titane au procédé de gravure.

3. Formation d'acide sulfurique

Nous avons vu que l'interaction entre les plasmas de COS/O₂ et le TiN entraîne une formation d'acide sulfurique en surface du TiN.

Le TiO₂ est connu comme un matériau avec des propriétés photocatalytiques dues à la valeur de son énergie de bande interdite (TiO₂ rutile « *bandgap* » = 3,0 eV, TiO₂ anatase « *bandgap* » = 3,2 eV [U.Die2003]) qui correspond à l'énergie des rayonnements UV inférieurs à des longueurs d'ondes de 413 nm. Ainsi, les surfaces de TiO₂ peuvent faciliter certaines réactions par des échanges électroniques entre des composés présents à sa surface et leur environnement. Une étude menée par J. Baltrusaitis *et al.* montrent qu'une réaction photocatalytique entre les molécules de SO₂ et les composés d'hydroxyde présent à la surface du TiO₂ peut conduire à la formation d'acide sulfurique [J.Bal2011]. Cette réaction se réalise en deux étapes :

- Tout d'abord une réaction se produit entre les molécules de SO₂ et les molécules d'hydroxyde OH⁻ pour former des molécules de sulfites SO₃²⁻



- Ensuite les rayonnements UV initient une réaction entre les éléments sulfites et l'oxygène issu de la dissociation des molécules d'eau en surface du TiO₂ pour former de l'acide sulfurique



Nous avons vu par OES que plus la proportion de COS augmente dans le mélange COS/O₂, plus le plasma est riche en élément CS et SO/S. Pour un plasma de COS/O₂ avec 5 % de COS, nous avons noté une faible présence d'éléments CS dans la phase gazeuse. Par ailleurs, les analyses XPS montrent que le soufre en surface du TiN est uniquement sous la forme SO₄²⁻ dans ces conditions. Lorsque la proportion de COS dans le mélange COS/O₂ est plus importante, on observe des espèces SO et CS en surface du TiN après exposition au plasma.

A partir de ces informations, nous proposons un mécanisme d'interaction entre le TiN et les plasmas de COS/O₂. Nous proposons que les éléments soufrés du plasma s'adsorbent en surface du TiN sous la forme d'éléments SO ou S et sont transformés en acide sulfurique sous l'effet des réactions photocatalytiques. La quantité d'espèces adsorbées en surface du TiN dépend de la densité d'espèces dans le plasma. Pour une faible proportion de COS dans le plasma, tous les éléments soufrés sont convertis en SO₄²⁻. A plus fort rapport COS/O₂, la quantité d'éléments soufrés est trop importante par rapport aux réactifs d'hydroxyde présents en surface du TiN, et le surplus d'éléments soufrés n'est alors pas transformé en SO₄²⁻. Toutefois, ces réactions photocatalytiques peuvent avoir lieu pendant le procédé par plasma sous l'effet des UV émis par le plasma ou lors de la remise à l'air de l'échantillon par une réaction avec l'humidité. En effet, C.Monget *et al.* montrent que la formation d'acide sulfurique observée sur les surfaces de SiO₂ exposées à des plasmas SO₂/O₂ intervient à travers des réactions photocatalytiques entre les éléments soufrés déposés par le plasma SO₂/O₂ et l'humidité après sa remise à l'air [C.Mon1999].

On peut noter que la différence de la nature des éléments présents en surface du TiN en fonction du rapport de COS/O₂ peut également s'expliquer par une différence de composition du plasma. En effet, nous avons vu que les éléments produits dans la phase gazeuse sont différents lorsque le rapport de

COS/O₂ varie, avec notamment une plus forte quantité de CS à forte concentration de COS. Ainsi la présence d'éléments CS en surface du TiN constatée pour un rapport de COS/O₂ important peut s'expliquer par la présence d'éléments CS plus importante dans la phase gazeuse. Il est également possible que l'on pulvérise des éléments CS de la surface carbonée dans la phase gazeuse et que ces éléments CS se redéposent si la température du substrat est inférieure à 60 °C, ce qui est le cas dans nos procédés.

La présence d'acide sulfurique en surface du TiN peut être une source de défektivité dans la suite du procédé. En effet, il est connu que l'acide sulfurique a des propriétés corrosives sur les métaux tels que le TiN comme le montrent *S. D. Chyou et al.* [S.Chy1993] et *A. C. Agudelo et al.* [A.Agu1998] et conduit à la dégradation des surface de TiN par la formation de TiO₂ et d'élément à base d'azote tels que (NH₄)₂SO₄. Par conséquent, la formation d'acide sulfurique devrait être évitée.

Dans cette section nous avons discuté du phénomène de formation d'acide sulfurique initié par l'interaction entre le TiN et le procédé de gravure en chimie de COS/O₂. Nous avons proposé que l'acide sulfurique provient de réactions photocatalytiques entre les groupement hydroxydes en surface du TiN et les espèces soufrées adsorbées pendant l'exposition au plasma COS/O₂.

La diversité des éléments soufrés en surface du TiN selon le rapport de COS/O₂ pourrait être due :

- A une saturation de la réaction photocatalytique entraînant la formation d'acide sulfurique
- A un dépôt de nature différente due à une phase gazeuse de composition différente selon le rapport de COS/O₂

E. Conclusion

Dans ce chapitre consacré à l'étude de l'étape d'ouverture de l'OPL pour les procédés de gravures des contacts en double patterning, nous avons étudié deux procédés de gravure à base de plasmas N_2/H_2 et COS/O_2 . Nous avons montré que ces deux procédés permettaient d'obtenir des profils de masque caractéristiques de leurs mécanismes propres de gravure.

Le procédé d'ouverture de l'OPL à base de COS/O_2 est prometteur pour ses capacités de passivation. Nous avons vu que le rapport de COS/O_2 est un paramètre déterminant dans le contrôle du profil du masque d'OPL. Ainsi, pour un faible rapport on observe un phénomène de gravure latérale des flancs de l'OPL. Toutefois, pour un rapport de COS/O_2 plus important, il est possible d'éviter cette gravure latérale et d'obtenir des flancs faiblement pentus avec un léger bowing. Cette amélioration est obtenue par une passivation plus importante des flancs de l'OPL par des espèces CS_x , par une baisse du temps de sur gravure de l'étape de gravure de l'OPL, par une réduction de la densité d'oxygène atomique dans le plasma. Après une amélioration, la chimie COS/O_2 permet d'obtenir les profils de masque d'OPL les plus adaptés aux procédés de gravure des contacts. Toutefois, nous avons montré que cette chimie interagit fortement avec le TiN. Cette interaction conduit :

- à une pulvérisation du masque dur de TiN conduisant à un redépôt de titane sur les flancs de l'OPL dans le cas du procédé de gravure à rapport de COS/O_2 de 5 %
- une présence d'acide sulfurique sur le TiN possiblement issu d'une réaction photocatalytique ayant lieu durant le procédé ou lors de la remise à l'air de la plaque

Toutefois, une augmentation du rapport de COS/O_2 dans le procédé de COS/O_2 optimisé entraîne une proportion moins importante d'éléments pulvérisés du masque dur de TiN possiblement due à une réduction du temps de surgravure dans ce procédé optimisé et à une meilleure protection du masque par des espèces du type CS qui peuvent s'accumuler à la surface de TiN

Nous avons vu que la gravure en plasma de N_2/H_2 est réalisée par une gravure plutôt physique entraînant une pulvérisation d'élément CN peu volatils qui viennent passiver les flancs de l'OPL. Le masque SiARC est fortement pulvérisé par ce procédé, notamment du fait de la faible vitesse de gravure de l'OPL qui oblige à utiliser des temps de procédés relativement longs. Ces mécanismes entraînent des profils pentus de l'OPL avec une perte de CD du masque de SiARC. Cependant le CD final des contacts (CD_x) dans la direction horizontale après la gravure des couches SiO_2 et Si_3N_4 et étudié dans ces travaux de thèse est défini majoritairement par le masque dur de TiN ([cf. chapitre I](#)). Ainsi, cette perte de CD du masque de SiARC constaté ne sera pas critique dans la direction horizontale des contacts mais pourrait avoir un impact sur le CD_y final en longueur des contacts qui est défini par le masque d'OPL. Toutefois, ce CD_y en longueur n'a pas été étudié dans notre étude. Dans le cadre d'un double patterning avec un masque en TiN, cette chimie à l'avantage de peu modifier le masque dur en TiN.

D'autres paramètres de gravure auraient été intéressants à explorer pour optimiser les procédés de gravure de l'OPL (temps, température, puissance). En effet, pour le procédé en chimie COS/O_2 , l'optimisation des paramètres de temps et de puissance permettrait d'obtenir des conditions moins

aggressives pour le masque dur en TiN et le masque de SiARC. Aussi, il serait intéressant de réaliser une étude pour préciser les mécanismes de formation de l'acide sulfurique et son impact sur le TiN (corrosion). Au final, il serait intéressant de réaliser une étude de la gravure de l'OPL en se focalisant sur la direction verticale (CD_y) du motif des contacts.

Bibliographie du chapitre III

- [A.Agu1998] A. C. Agudelo et al., "Corrosion resistance of titanium nitride and mixed titanium/titanium nitride coatings on iron in humid SO₂-containing atmospheres," *J. Vac. Sci. Technol. A*, 15, 3163 (1997).
<http://scitation.aip.org/content/avs/journal/jvsta/15/6/10.1116/1.580862>
- [J.Bal2011] J. Baltrusaitis, P. M. Jayaweera and V. H. Grassian, "Sulfur Dioxide Adsorption on TiO₂ Nanoparticles: Influence of Particle Size, Coadsorbates, Sample Pretreatment, and Light on Surface Speciation and Surface Coverage," *J. Phys. Chem. C*, 115 (2), pp 492–500 (2011).
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp108759b>
- [S.Chy1997] S. D. Chyou, H. C. Shih and T. T. Chen, "On the Corrosion Characterization of Titanium Nitride in Sulfuric Acid Solution," *Corrosion Science*, 35, 1-4, p 337-347 (1993).
[http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90165-D](http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X(93)90165-D)
- [J.Cob1980] J. W. Coburn and M. Chen, "Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density," *J. Appl. Phys.* 51, 3134 (1980).
<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/51/6/10.1063/1.328060>
- [A.Dem2000] A. P. Dementjev et al., "X-Ray photoelectron spectroscopy reference data for identification of the C₃N₄ phase in carbon–nitrogen films," *Diamond and Related Materials*, 9 (11), 1904-1907 (2000).
<http://scitation.aip.org/content/avs/journal/jvstb/19/6/10.1116/1.1420492>
- [U.Die2003] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide," *Surface Science Reports*, 48 (5-8), p53–229, (2003). [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0)
- [D.Fua2001] D. Fuard et al., "Etch mechanisms of low dielectric constant polymers in high density plasmas: Impact of charging effects on profile distortion during the etching process," *J. Vac. Sci. Technol. B*, 19, 2223 (2001). <http://scitation.aip.org/content/avs/journal/jvstb/19/6/10.1116/1.1420492>
- [M.Har1989] M. A. Hartney, D. W. Hess, and D. S. Soane, "Oxygen plasma etching for resist stripping and multilayer lithography," *J. Vac. Sci. Technol. B*, 7, 1 (1989).
<http://scitation.aip.org/content/avs/journal/jvstb/7/1/10.1116/1.584440>
- [M.Kak1986] M. Kakuchi, M. Hikita, and T. Tamamura, "Amorphous carbon films as resist masks with high reactive ion etching resistance for nanometer lithography," *Appl. Phys. Lett.* 48, 835 (1986).
<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/48/13/10.1063/1.96683>
- [J.Kim2013] J. K. Kim et al., "Study on the etching characteristics of amorphous carbon layer in oxygen plasma with carbonyl sulfide," *J. Vac. Sci. Technol. A*, 31, 021301 (2013).
<http://dx.doi.org/10.1116/1.4780122>
- [R.Kle1971] R. B. Klemm and L. J. Stief, "Absolute rate parameters for the reaction of ground state atomic oxygen with carbonyl sulfide," *J. Chem. Phys.* 61, 4900 (1974).
<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/61/11/10.1063/1.1681819>

- [N.Kof2015] N. Kofuji et al., "Mechanism of wiggling enhancement due to HBr gas addition during amorphous carbon etching," *Jpn. J. Appl. Phys.* 54, 06FH04 (2015).
<http://iopscience.iop.org/article/10.7567/JJAP.54.06FH04/meta>
- [A.Lag2007] A. Lagha et al., "Comprehensive study of metal-fluoride crystals issues with trench first hard mask back end architecture," *SEMATECH Surface Preparation and Cleaning Conference (SPCC)*, United States (Austin) (2007).
https://www.researchgate.net/publication/280748184_Comprehensive_study_of_metal_fluoride_crystals_issues_with_trench_first_hard_mask_back_end_architecture
- [H.Lee2010] H. J. Lee et al., "Inductively Coupled Plasma Etching of Chemical-Vapor-Deposited Amorphous Carbon in N₂/O₂/Ar Chemistries," *Jpn. J. Appl. Phys.* 48, 08HD05 (2009).
<http://iopscience.iop.org/article/10.1143/JJAP.48.08HD05/meta>
- [Y.Luo] Yu-Ran Luo, "Bond Dissociation Energies Database"
- [D.Mal1987] D. S. Malshow, "Spectral Library of Emission Lines," *Princeton Applied Research and Co.* (1987).
- [C.Mon1999] C. Monget and O. Joubert, "X-ray photoelectron spectroscopy analyses of oxide-masked organic polymers etched in high density plasmas using SO₂/O₂ gas mixtures," *J. Vac. Sci. Technol. B*, 17, 1406 (1999). <http://scitation.aip.org/content/avs/journal/jvstb/17/4/10.1116/1.590768>
- [T.Mor2015] T. Morimoto, H. Ohtake and T. Wanifuchi, "Mechanisms of silicon damage during N₂/H₂ organic etching for fin field-effect transistor CMOS," *J. Vac. Sci. Technol. B*, 33, 051811 (2015).
<http://scitation.aip.org/content/avs/journal/jvstb/33/5/10.1116/1.4930244>
- [H.Nag2002] H. Nagai et al., "Behavior of atomic radicals and their effects on organic low dielectric constant film etching in high density N₂/H₂ and N₂/NH₃ plasmas," *J. Appl. Phys.* 91, 2615 (2002).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1435825>
- [K.Pea2005] K. A. Pears and J. Stolze, "Carbon etching with a high density plasma etcher," *Microelec.Eng.* 81(1), 7 (2005). <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167931705000286>
- [M.PonsA1994] M. Pons et al., "Comparison of dry development techniques using O₂ and SO₂/O₂ low pressure plasmas," *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, PP1 (1994).
<http://iopscience.iop.org/article/10.1143/JJAP.33.991/meta>
- [M.PonsB1994] M. Pons, J. Pelletier and O. Joubert, "Anisotropic etching of polymers in SO₂/O₂ plasmas : Hypotheses on surface mechanisms," *J. Appl. Phys.* 75, 4709 (1994).
<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/75/9/10.1063/1.355924>
- [N.Pos2010] N. Posseme et al., "Residue growth on metallic-hard mask after dielectric etching in fluorocarbon-based plasmas. I. Mechanisms," *J. Vac. Sci. Technol. B*, 28, 809 (2010).
<http://scitation.aip.org/content/avs/journal/jvstb/28/4/10.1116/1.3456182>
- [M.Sch2008] M. Schlüter, C. Hopf and W. Jacob, "Chemical sputtering of carbon by combined exposure to nitrogen ions and atomic hydrogen," *New Journal of Physics*, 10, 053037 (2008).
<http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/10/5/053037>
- [F.Vaz2013] F. Vaz, N. Martin and M. Fenker, "Metallic Oxynitride Thin Films by Reactive Sputtering and Related Deposition Methods: Process, Properties and Applications," *Edité par Bethamebooks*, Chapter 2 (2013). <http://dx.doi.org/10.2174/97816080515641130101>

[M.Wit1981] M. Wittmer, J. Noser, and H. Melchior, "Oxidation kinetics of TiN thin films," *J. Appl. Phys.* 52, 6659 (1981). <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/52/11/10.1063/1.3286>

IV. Etude du transfert des motifs dans l'empilement du contact

Dans le procédé de fabrication des contacts, l'étape de gravure de l'OPL est suivie par l'étape de gravure des diélectriques. Ce chapitre est dédié à l'étude du transfert des motifs des contacts définis par l'intersection du masque d'OPL et de TiN pour le nœud technologique 14 nm. Dans un premier temps nous ferons un état des lieux de la gravure des contacts. Par la suite nous étudierons l'impact de l'étape de gravure de l'OPL sur le transfert des motifs des contacts dans le SiO_2 . Dans cette optique, nous comparerons le transfert de motifs pour lesquels le masque a été ouvert avec les procédés d'ouverture de l'OPL étudiés au chapitre précédent (cf. Chapitre III).

A. Etat de l'art de la gravure des contacts

La gravure de « trous » de contacts est une étape complexe du domaine de la microélectronique. Elle requiert un contrôle précis des profils avec un rapport de forme important (souvent supérieur à 5). D'importantes sélectivités sont requises entre les différents matériaux utilisés pour réaliser ces contacts, que ce soit entre la couche principale et le masque ou entre la couche principale et la couche d'arrêt. Avec la diminution des dimensions critiques et l'augmentation des rapports de forme, les effets tels que l'« ARDE » sont devenus plus visibles [O.Jou1994]. Ce type de gravure nécessite souvent l'utilisation de procédés complexes avec des sources plasmas produisant des ions à forte énergie (plusieurs centaines d'eV) [H.Abe2008] et de masques dit « durs » pour obtenir des gravures verticales [H.Abe2008]. Le diélectrique utilisé dans les interconnexions de type contact est couramment le SiO_2 . De ce fait, nous proposons de décrire les mécanismes de gravure du SiO_2 et les points clés pour obtenir des sélectivités avec la couche d'arrêt Si_3N_4 .

1. La gravure du $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ en chimie fluorocarbonée

Les mécanismes de gravure du SiO_2 par des plasmas fluorocarbonés ont fait l'objet de nombreuses études. Cette gravure du SiO_2 se caractérise principalement par :

- la formation d'espèces volatiles SiF_4 , CO , CO_2
- la formation d'une couche fluorocarbonée en surface du SiO_2

Ce dépôt fluorocarboné est une des caractéristiques fondamentales de la gravure du SiO_2 en plasma fluorocarboné. En effet, la gravure du SiO_2 est contrôlée par le dépôt fluorocarboné et par l'énergie des ions générés dans le plasma (CF_x^+ , F^+ , Ar^+) arrivant en surface. Oerlhein et al. ont mis en évidence trois régimes de gravure du SiO_2 en plasmas fluorocarbonés en fonction de l'énergie des ions [G.Oer1994, M.Sch1999].

Régime de dépôt : Une couche fluorocarbonée se forme à la surface du SiO_2 car la vitesse de gravure du dépôt par les ions est inférieure à la vitesse du dépôt fluorocarboné. Dans ce régime, il n'y a pas de gravure du SiO_2 et la couche fluorocarbonée croît au cours du temps. Lorsque l'épaisseur de la couche est trop importante, l'énergie des ions est dissipée dans la couche. Ceci empêche la gravure du SiO_2 et les ions arrivant en surface ont une énergie insuffisante pour :

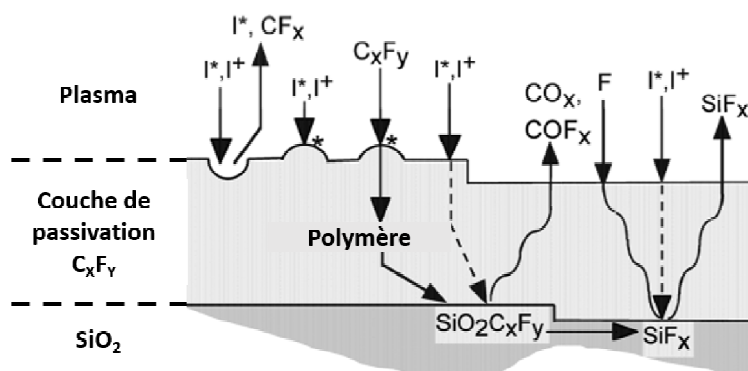
- favoriser la diffusion d'espèces réactives (fluor) contenues dans cette couche vers l'interface entre la couche fluorocarbonée et la surface du SiO_2
- atteindre cette interface et créer ses sites réactionnels
- favoriser la désorption d'éléments volatils formés à l'interface.

Régime de suppression : La vitesse de pulvérisation de la couche fluorocarbonée par les ions est suffisante pour limiter à quelques nanomètres l'épaisseur de la couche fluorocarbonée en surface du SiO_2 . L'énergie des ions arrivant en surface du matériau est suffisante pour initier une gravure du SiO_2 . Dans ce régime, la vitesse de gravure est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche fluorocarbonée en surface et dépend de sa composition. En effet, la couche fluorocarbonée représente une source d'espèces réactives (fluor) qui peuvent diffuser jusqu'à la surface de SiO_2 sous l'impulsion du bombardement ionique. Des éléments fluorés issus du plasma peuvent également diffuser à travers la couche et réagir directement à la surface du SiO_2 . Pour ces deux canaux de diffusion une couche réactive de SiOCF est formée à l'interface entre le SiO_2 et la couche fluorocarbonée. Cette couche réactive conduit à la formation d'espèces volatiles telles que SiF_4 , SiF_2 , CO , CO_2 qui peuvent désorber de la surface et diffuser à travers la couche fluorocarbonée jusqu'au plasma. Dans ce régime, le bombardement ionique peut (cf. figure IV-1) :

- créer des sites d'adsorption facilitant le dépôt d'élément fluorocarbonés et la croissance d'une couche fluorocarbonée en surface
- créer des sites réactionnels facilitant la gravure du SiO_2 par un transfert de leur énergie dissipée à travers la couche fluorocarbonée jusqu'à la surface du SiO_2
- favoriser la diffusion de fluor dans la couche fluorocarbonée jusqu'à l'interface avec le SiO_2 .
- favoriser la désorption des éléments volatils formés à l'interface entre le SiO_2 et la couche fluorocarbonée

Dans ce mécanisme de compétition entre la gravure et le dépôt de la couche fluorocarbonée [T.Sta2004]:

- plus la couche est épaisse et plus l'énergie des ions est dissipée loin de l'interface entre le SiO_2 et la couche fluorocarbonée, conduisant à un ralentissement de la vitesse de gravure.
- plus la couche est riche en fluor et plus le nombre d'espèces fluorées susceptibles de diffuser et de réagir en surface du SiO_2 est important, conduisant à une augmentation de la vitesse de gravure du SiO_2

Figure IV-1 : Illustration du mécanisme de gravure du SiO_2

Régime de pulvérisation réactive : La vitesse de gravure de la couche est plus importante que la vitesse de dépôt d'espèces fluorocarbonées en surface du SiO_2 . Dans ce régime, il n'y a quasiment aucune croissance de couche fluorocarbonée en surface. La gravure est majoritairement due aux ions réactifs (F^+ , CF_x^+) ou non réactifs (Ar^+) qui initient une pulvérisation des éléments en surface. Dans ce cas, la gravure est proportionnelle à la racine carrée de l'énergie des ions. Le régime de pulvérisation réactive est peu adapté à des gravures d'interconnexions ou de contacts pour lesquelles un arrêt de la gravure est réalisé sur une couche en Si ou SiN . En effet, la différence de vitesse de pulvérisation chimique entre du SiO_2 et du Si ou du SiN n'est pas suffisante pour obtenir une bonne sélectivité.

Ces mécanismes de gravure sont quasi identiques pour le silicium et le SiN . La couche de fluorocarbones formée est plus importante pour le silicium que pour le SiN et le SiO_2 pour une exposition à un même plasma fluorocarboné dans l'ordre $\text{Si} > \text{SiN} > \text{SiO}_2$ (cf. figure IV-2). En effet, en l'absence d'éléments oxygène dans ces matériaux, il n'y a pas la formation d'éléments très volatils CO ou CO_2 qui permettent une consommation de la couche fluorocarbonée durant l'exposition [T.Sta2004]. Toutefois, dans le cas des matériaux type SiN , des éléments volatils tels que HCN , CNF permettent une consommation de la couche fluorocarbonée mais qui reste inférieure à celle observée pour le SiO_2 [Y.Zha1996]. Cette différence est essentielle dans les gravures des contacts avec des couches d'arrêt en SiN car elle permet d'obtenir des sélectivités importantes entre le SiO_2 et le SiN (cf. figure IV-2).

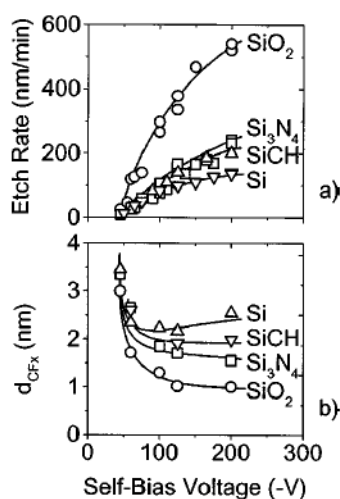


Figure IV-2 : Exemple de la différence de vitesse de gravure et d'épaisseur de la couche fluoro carbonée déposée sur un substrat de Si, Si₃N₄, SiO₂ en fonction de la tension bias appliquée pour une exposition des substrats à un plasma en chimie C₄F₈ avec des paramètres plasmas identiques (données issues de la publication de T.Standaert dans le journal JVSTA [T.Sta2004])

Ainsi une bonne sélectivité entre le SiO₂ et le SiN est obtenue en utilisant des chimies à fort pouvoir de polymérisation avec un faible ratio F/C. Au début des années 90, une solution consistait à incorporer de l'hydrogène dans le mélange pour pomper le fluor et diminuer le ratio F/C.

Au contraire, une bonne sélectivité entre Si₃N₄ et le SiO₂ est obtenue en utilisant des chimies avec un fort ratio F/C entraînant une faible croissance de couche fluorocarbonée en surface. Des chimies de gravure possédant une présence de groupements d'hydrogène sont souvent utilisées pour créer des produits volatiles HCN en interaction avec le nitrure et favoriser sa gravure par rapport au SiO₂. Dans une configuration de gravure à caractère physique, le Si₃N₄ est pulvérisé plus rapidement par rapport au SiO₂ du fait d'une énergie de liaisons plus faible que le SiO₂.

2. Impact des dimensions des motifs

Comme introduit au début de ce chapitre, le motif des contacts à transférer a une faible largeur dans la direction horizontale (environ 30 nm entre les lignes du masque dur de TiN avant la gravure des contacts) et le profil idéal des contacts après gravure doit être quasiment vertical sur une profondeur d'au moins 80 nm. En considérant l'épaisseur du masque de TiN (45 nm), ceci correspond à un rapport d'aspect supérieur à 4. Dans le domaine de la gravure de trous dans du SiO₂, plusieurs phénomènes liés au rapport d'aspect des motifs à transférer peuvent se produire : retard à la gravure, arrêt de la gravure ou distorsion des profils. On appelle « *RIE lag* » le phénomène de dépendance de la vitesse de gravure en fonction de la largeur des motifs à transférer. Plus généralement, on parle de phénomène d'ARDE (*Aspect Ratio Dependent Etching*) qui signifie la dépendance de la vitesse de gravure selon le facteur d'aspect (Profondeur/Largeur) des structures gravées. Ce phénomène est dépendant du temps de gravure car plus le temps de gravure est important, plus le facteur d'aspect augmente et plus la vitesse

de gravure diminue. La figure IV-3 montre un exemple de l'effet du phénomène dit d'« ARDE » sur le paramètre de vitesse de gravure de motifs en forme de tranchée dans du silicium.

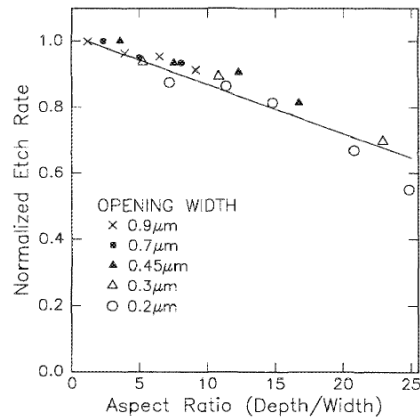


Figure IV-3 : Evolution de la vitesse de gravure du silicium normalisée en fonction du facteur d'aspect des tranchées gravées d'après R. Gottsho et al. [R.Got1992]

Plusieurs effets peuvent conduire à des phénomènes d'ARDE. Globalement, on peut expliquer l'ARDE par une réduction du flux d'espèces neutres, du flux d'ions et de l'énergie des ions lorsque le rapport d'aspect augmente. La réduction du flux d'espèces neutres s'explique par une réduction de l'angle solide de collection au fond des motifs, d'autant plus importante que le rapport d'aspect est grand, et par des réflexions diffuses sur les parois des motifs qui réduisent le flux net en fond de motifs (régime de Knudsen [J.Cob1989]). Pour les ions, la réduction du flux et de l'énergie s'explique principalement par l'établissement de charges différentielles dans les motifs isolants qui ralentissent et éventuellement repoussent les ions [D.Eco1988, S.Ing1990]. Dans le cas des gravures de SiO_2 , des études de O. Joubert et al. montrent que les paramètres de gravure tels que la chimie (à travers son pouvoir de polymérisation), l'énergie des ions et la pression de travail (à travers le flux d'ions) ont un impact sur les phénomènes de « ARDE » [O.Jou1994]. Ainsi, dans ces études, ils suggèrent que l'augmentation du facteur de forme des structures conduit à une diminution de l'énergie et du flux d'ions au fond des structures. Ceci favorise la formation d'un dépôt d'espèces fluorocarbonées, et conduit à l'augmentation de l'épaisseur de la couche fluorocarbonée en fond des trous. Plus l'épaisseur de la couche fluorocarbonée est importante en fond des contacts, plus la vitesse de gravure diminue. Dans le cas où la couche fluorocarbonée est trop épaisse au fond des trous des contacts, on passe alors dans un régime de dépôt et la gravure s'arrête.

Il est à noter que les motifs en forme de trous sont plus sensibles aux phénomènes d'ARDE que les motifs en forme de tranchées. Dans notre cas, nos motifs ont une forme oblongue ce qui pourrait induire un comportement intermédiaire entre un motif en forme de tranchée et en forme de trou vis-à-vis du phénomène d'ARDE. De plus, dans nos procédés, les motifs de contacts proches du masque de l'OPL seront plus sensibles au phénomène d'ARDE car le masque d'OPL est plus épais et plus isolant que le masque dur de TiN. Il contribue donc à augmenter le facteur d'aspect des motifs et les phénomènes de charges différentielles. Par conséquent, la vitesse de gravure aura tendance à être plus faible dans les motifs proches du masque d'OPL par rapport à ceux définis par deux lignes de TiN.

Une étude récente traite de l'effet du facteur d'aspect sur le transfert des trous de contact dans des couches de SiO_2 . Elle montre que lorsque le facteur de forme est supérieur à 8, l'ellipticité des trous de

contacts augmente progressivement pour atteindre une forme très allongée pour des facteurs d'aspects très importants (environ 15) [J.Kim2015]. La non-uniformité du dépôt de la couche fluorocarbonée sur les flancs des contacts est présentée dans cette étude comme la principale cause du phénomène de distorsion des profils des trous de contacts observée. De plus, elle montre que lorsque la forme du masque est dégradée par la gravure, cette déformation se transfère dans le contact. Cette étude apporte des premières pistes quant au transfert d'un motif oblong de contact. Nous savons que les dépôts de couches fluorocarbonées sur les flancs des profils de gravure dépend de l'angle solide de collection [M.SchA1998]. Par conséquent, sachant que l'angle solide de collection est plus important pour un motif en forme de trou oblong (elliptique) que pour un motif de trou circulaire, les dépôts fluorocarbonés réalisés sur les flancs sera différent entre ces deux formes de motif.

3. Influence de la nature du masque

La nature du masque peut favoriser les phénomènes d'ARDE suivant les propriétés d'isolation du matériau utilisé en tant que masque. De plus, les masques peuvent être à l'origine de nombreuses distorsions causées au cours des procédés de gravure tels que les phénomènes de *bowing* ou de profils obliques illustrés sur la figure ci-dessous (cf. figure IV-4) et discutés par la suite.

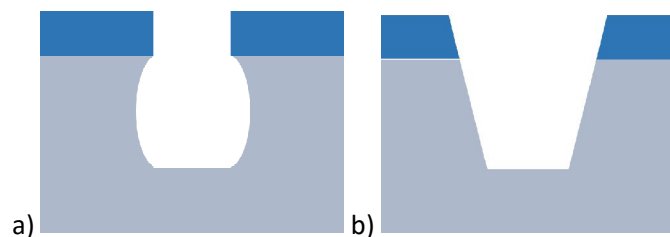


Figure IV-4 : Illustration des phénomènes de distorsion des contacts tels que a) le bowing b) profils obliques causés par le masque

Le phénomène de « bowing » : Il se caractérise par des profils de contacts en forme de tonneau et trouve son origine dans le bombardement des flancs des contacts par les ions. Plusieurs phénomènes peuvent expliquer le bombardement ionique des flancs. Dans les phénomènes qui impliquent le masque, on peut citer la déflexion des ions induite par les facettes du masque voisin ou par les charges négatives stockées sur les flancs du masque lorsque celui-ci est isolant. Dans le cas de la gravure des contacts, ce type de déformation peut induire des défauts, notamment lors du remplissage en tungstène.

Des profils obliques de contact : La gravure peut générer des profils de contact obliques qui peuvent être dus à deux mécanismes distincts. Lorsque la largeur au sommet des motifs est supérieure à la largeur visée du contact, les profils obliques sont dus à un phénomène de facettage du masque qui est consommé au cours de la gravure. Dans le cas contraire, les profils sont dus à un phénomène de dépôt le long des flancs de gravure qui réduit progressivement la largeur du trou pendant la gravure.

4. La gravure de diélectriques avec un masque en OPL ou en TiN

Dans nos procédés de gravure, nous utilisons deux masques pour transférer les motifs des contacts : l'OPL et le TiN. *M. Darnon et al.* ont étudiés les propriétés en termes de masquage de ces deux masques pour la gravure de diélectriques [M.Dar2010]. Ils montrent que les masques de carbone amorphe sont adaptés à la gravure d'interconnexions pour des CD inférieurs à 75 nm, dès lors que des chimies fluorocarbonées à fort pouvoir de polymérisation sont utilisées. En effet, ce type de procédé de gravure permet une passivation des flancs du masque carboné durant la gravure des contacts et réduit les phénomènes de facettage du masque. Par conséquent, la réussite de ce type de gravure réside dans un délicat compromis entre la sélectivité avec le masque dur et la gravure des diélectriques, qui dépend du dépôt d'espèces fluorocarbonées générées par le plasma. Toutefois avec la réduction de la taille des motifs, ce type de masque dur à base de carbone est de plus en plus sensible aux phénomènes de « *pattern collapse* » même s'ils ont une meilleure tenue mécanique que les masques en résine.

Par ailleurs, cette même étude montre que l'utilisation d'un masque dur en TiN permet d'obtenir une sélectivité importante par rapport aux matériaux de type SiOCH. L'utilisation de ce type de masque dur entraîne la formation de résidus de gravure à base de titane, non volatils, qui peuvent se redéposer sur les flancs des structures gravées et générer des distorsions du profil des structures (cf. figure IV-5).

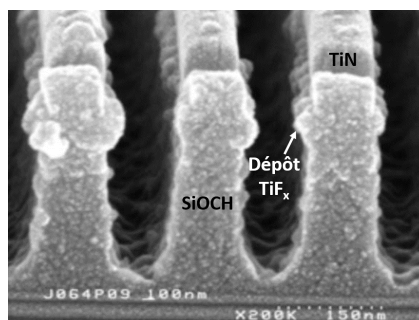


Figure IV-5 : Observations SEM en vue de dessus après la gravure de ligne de SiOCH avec un masque dur en TiN d'après *M. Darnon et al.* [M.Dar2010]

Ce phénomène de redépôt peut être minimisé par l'utilisation de chimies de gravure riches en fluor pour permettre la formation de produit TiF_4 plus volatils que les autres éléments TiF_x ($x < 4$) et en portant le porte substrat (« *chuck* ») à une température d'au moins 60 °C.

J.F DeMarneffe a étudié la gravure des contacts en chimies fluorocarbonées réalisée par un double patterning en présence d'un masque de TiN [JDeM2011]. Il montre que lorsque le CD des contacts atteint des dimensions de l'ordre de 25 nm, les éléments TiO déposés sur le haut des flancs des contacts peuvent se rejoindre et bloquer complètement la gravure du contact. Dans cette étude, il montre aussi que l'ajout d'une faible proportion d'oxygène au mélange fluoro-carboné favorise l'érosion du masque de TiN et le phénomène de redépôt, conduisant à un élargissement du CD au sommet des profils et à une dégradation des profils de gravure (cf. figure IV-6). Dès lors que le flux d'oxygène atteint quelques sccm, cette dégradation des profils initiée par les redépôts d'éléments à base de titane entraîne un arrêt de la

gravure. Deux mécanismes sont proposés dans cette étude pour expliquer l'effet de l'oxygène sur l'érosion du masque de TiN :

- la présence d'oxygène favorise la consommation de la couche fluorocarbonée formée à la surface du TiN exposant la surface du TiN aux ions du plasma
- la présence d'oxygène entraîne une oxydation du titane pulvérisé qui aura tendance à former, en présence de fluor, des résidus TiOF non volatiles qui se redéposeront préférentiellement sur les flancs des structures exposés à un bombardement ionique moins intense.

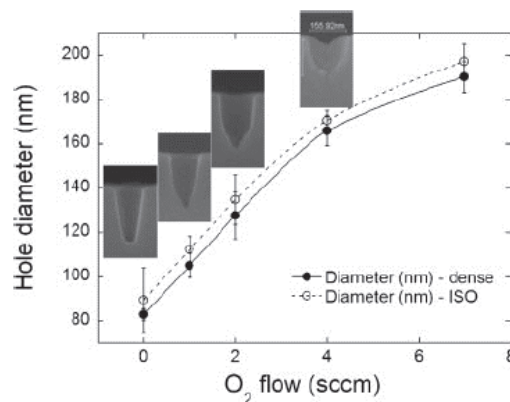


Figure IV-6 : Evolution des CD des contacts en fonction de la proportion d'oxygène ajouté aux mélanges C₄F₈/Ar/CO pour un CD de motif en lithographie définie de 90 nm [J.DeM2011]

D'autres études montrent que ce phénomène de redépôt d'éléments à base de titane peut générer des problématiques dites de « *grass* ». Les éléments à base de titane sont redéposés en fond de structure durant la gravure et génèrent du micromasquage [F.Bai2008, M.Bak2013] (cf. figure IV-7).

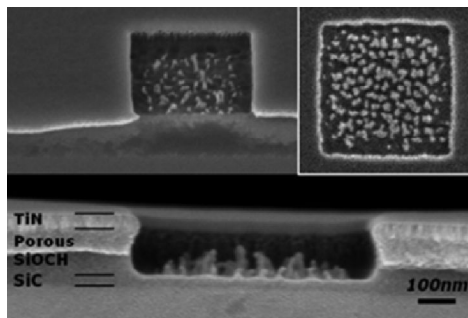


Figure IV-7 : Illustration du phénomène de « grass » après une gravure de diélectrique SiOCH en présence d'un masque dur de TiN (Clichés SEM issues de la publication de M.Baklanov dans le journal of applied physics 2013) [M.Bak2013]

Il est montré que l'origine du titane observé en fond de structure dans ces phénomènes dits de « *grass* » provient directement du masque dur de TiN mais aussi indirectement à travers une éjection issue des parois du réacteur qui peuvent être contaminées en élément titane par les étapes de gravure du low-k. De plus, ils montrent que l'émission d'éléments titane issus des parois est réalisée principalement durant l'étape de retrait du masque de résine. En effet, dans l'étude de M. Baklanov, la gravure du diélectrique

et l'étape de retrait de la résine sont réalisées dans le même réacteur de gravure. Durant l'étape de retrait de la résine, le titane présent sur les parois sous forme d'éléments TiC_xF_y est transformé en produits non volatile TiO_2 qui se redéposent sur les surfaces du diélectrique en fond de structure [M.Bak2013]. Ce phénomène de réémission d'éléments titane par les parois pourrait intervenir dans nos procédés. En effet, au chapitre précédent, nous avons observé que les étapes de gravure de l'OPL en plasma CO_2/O_2 consomment fortement le masque dur en TiN (cf. Chapitre III). Sachant que les étapes d'ouverture de l'OPL et du transfert des motifs des contacts se font successivement dans la même chambre de gravure, on peut supposer que les parois du réacteur de gravure au début de l'étape du transfert des motifs des contacts contiennent une proportion d'éléments titane non négligeable.

Le nettoyage des parois est un enjeu important dans la gravure de structures en présence d'un masque dur en TiN et nécessite des stratégies de nettoyages particulières avec des séquences de nettoyage à base de plasma de SF_6 et d' O_2 ou à base de plasmas chlorés [T.Chev2007].

Une autre problématique de l'utilisation des masques durs de TiN concerne les phénomènes de « wiggling » ou flambage mis en évidence par M. Darnon [M.DarA2007]. Ce phénomène se traduit par une ondulation des lignes des structures de diélectrique après gravure et dont un exemple est présenté ci-dessous (cf. figure IV-8).

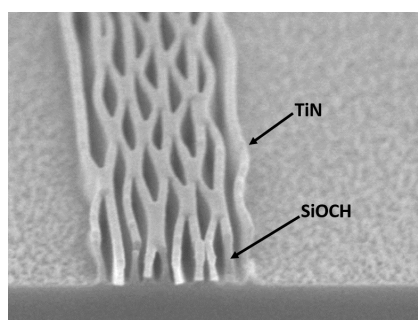


Figure IV-8 : Illustration du phénomène de flambage de ligne sur des observations SEM après la gravure de lignes de SiOCH avec un masque dur de TiN (Cliché issue des travaux de thèse de M. Darnon, 2007) [M.DarB2007]

Ce phénomène de flambage s'explique par une relaxation des contraintes résiduelles de compression dans le masque dur de TiN durant la gravure qui conduit à une déformation des structures de diélectrique sous-jacentes lorsque le facteur de forme est important et que les lignes de TiN sont très fines. Dans nos gravures, la présence de SiO_2 comme diélectrique réduit la probabilité d'apparition du phénomène de wiggling du fait d'une rigidité plus importante du SiO_2 par rapport aux matériaux de type SiOCH poreux.

B. Effet de l'étape d'ouverture de l'OPL sur la gravure du contact

Dans cette étude, les procédés de gravure du SiO_2 , du Si_3N_4 et de retrait du masque d'OPL en fin de gravure décrits dans le chapitre II sont identiques quel que soit le procédé de gravure d'OPL évalué. Toutes les étapes de gravure des contacts sont réalisées successivement sans remise à l'air dans le même équipement de gravure. Pour nos procédés de gravure des contacts, un procédé de nettoyage et de conditionnement est systématiquement effectué avant chaque plaque gravée pour minimiser toute

contamination de nature fluorocarbonée ou métallique entre les plaques gravées (cf. Chapitre II.B.1, p53).

1. Caractéristique de la gravure des contacts pour un procédé de gravure de l'OPL en chimie COS/O₂

Dans cette section, on se propose d'étudier le transfert des motifs des contacts pour une ouverture de l'OPL en chimie COS/O₂. Dans le chapitre précédent, nous avons évalué la gravure de l'OPL en chimie COS/O₂ et nous avons montré qu'une augmentation du rapport de COS/O₂ de 5 à 17 % permettait une amélioration des profils des masques d'OPL et de TiN. Dans cette section, nous allons caractériser la gravure des contacts réalisée pour une ouverture de l'OPL en chimie COS/O₂ à rapport de COS/O₂ de 5 % et 17 % (cf. chapitre II).

a) Effet du procédé de gravure de l'OPL en plasma COS/O₂ (5 %) sur la gravure des contacts

La figure IV-9 présente des observations STEM et EDX après la première étape du transfert des motifs des contacts réalisée en 18 s de plasma fluorocarboné CF₄/C₄F₈. Les paramètres plasmas utilisés pour cette gravure sont décrits dans le chapitre II.2.

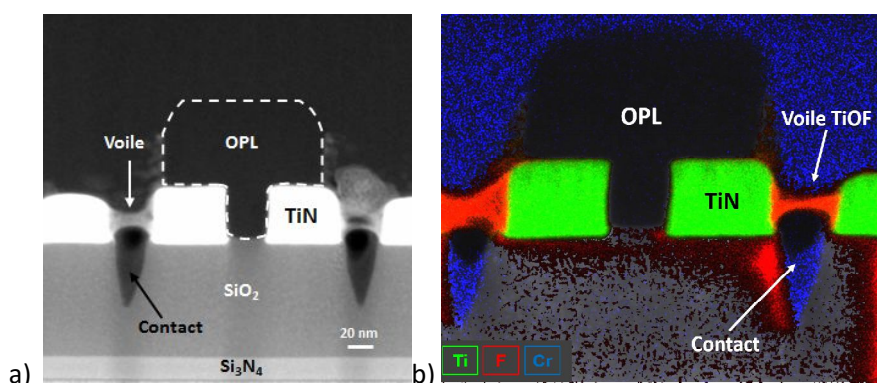


Figure IV-9 : Observations a) STEM et b) EDX après l'étape d'ouverture du SiO₂ en plasma CF₄/C₄F₈ (ME) de 18 s pour une gravure de l'OPL en chimie COS/O₂ (5 %)

Après cette première étape de gravure de la couche de SiO₂ pour une ouverture de l'OPL en plasma COS/O₂ (5 %), on observe sur l'image STEM :

- la présence de voiles au-dessus des contacts
- un important phénomène de consommation et de facettage du masque dur TiN
- des profils pentus des contacts

Les profils du masque d'OPL sont similaires à ceux observés après la gravure de l'OPL. Toutefois, on constate une consommation du masque d'OPL durant cette étape de gravure. Elle se caractérise par une consommation verticale de l'OPL de l'ordre de 40 nm pour un temps de gravure du SiO₂ de 18 s (120 nm contre en moyenne 160 nm mesuré sur les observations TEM après l'étape de gravure de l'OPL).

L'épaisseur initiale du masque d'OPL semble suffisante pour protéger les zones souhaitées. Notons que l'étape de ME consomme le SiARC restant au sommet du masque d'OPL avant de consommer une partie de l'OPL. La consommation de l'OPL pendant le ME dépend donc de la quantité de SiARC restant et ne varie pas linéairement avec le temps de ME. De plus, les CD des contacts dans la direction horizontale (CD_x) sont définis par les lignes de TiN ce qui fait que le masquage effectué par l'OPL est plus critique dans la direction verticale (CD_y) des motifs (cf. chapitre I.C.4).

Les observations EDX réalisées après cette étape de gravure montrent que les voiles présents au-dessus des contacts sont constitués par des éléments de titane, de fluor et d'oxygène. Ces voiles présents au-dessus des contacts sont visibles par des observations SEM effectuées 15 minutes après la gravure. Toutefois, on ne peut déterminer s'ils se forment en l'état au cours de la gravure, ou dans les 15 minutes suivant la remise à l'air de l'échantillon par des effets de capillarité, qui initieraient une remontée de dépôts recouvrant l'ensemble de la surface des flancs des contacts. Comme évoqué dans l'état de l'art, plusieurs études menées dans le cadre de gravure de tranchées en plasma fluorocarboné avec un masque dur en TiN, font état de phénomènes de distorsion des tranchées initiées par des dépôts sur les flancs à base d'élément TiF_x [M.DarB2007, M.Dar2010]. Ce dépôt d'éléments TiF_x est attribué à la gravure ou à la pulvérisation du masque dur en TiN qui génère des espèces peu volatiles TiF_x qui peuvent se redéposer directement sur les flancs des tranchées ou indirectement lorsque les éléments TiF_x sont issus de la phase gazeuse. Dans notre cas, les voiles sont de type TiO_xF_y et sont principalement localisés sur les flancs du masque dur de TiN et recouvrent le motif formé entre les lignes de TiN. Cet effet est évoqué dans une étude de J.F DeMarneffe sur la gravure des contacts en double patterning. Il montre que lorsque le CD des contacts atteint des dimensions de l'ordre de 25 nm, les éléments TiO déposés sur le haut des flancs des contacts peuvent se rejoindre et bloquer complètement la gravure du contact [JDeM2011]. Dans les analyses EDX réalisées, on observe aussi une présence importante d'éléments $TiOF_x$ sur le bas des flancs du masque d'OPL. Ces résultats sont en corrélation avec l'observation de titane sur les flancs du masque d'OPL après la gravure de l'OPL avec le procédé en chimie COS/O₂ (5 %) (cf. chapitre III.1-a). Les éléments TiO_xF_y sur les flancs de l'OPL peuvent donc provenir de dépôt pendant la gravure du SiO₂ ou de l'oxydation et de la fluorination du titane qui s'était déposé sur les flancs de l'OPL pendant l'étape d'ouverture de l'OPL.

Pour déterminer l'effet de la formation de ces voiles de TiO_xF_y sur la gravure des contacts, nous avons réalisé une gravure complète des contacts avec le procédé d'ouverture de l'OPL en chimie COS/O₂ (5 %). Des observations SEM en vue de dessus réalisées 1 h après la gravure complète des contacts sont présentées sur la figure IV-10-a.

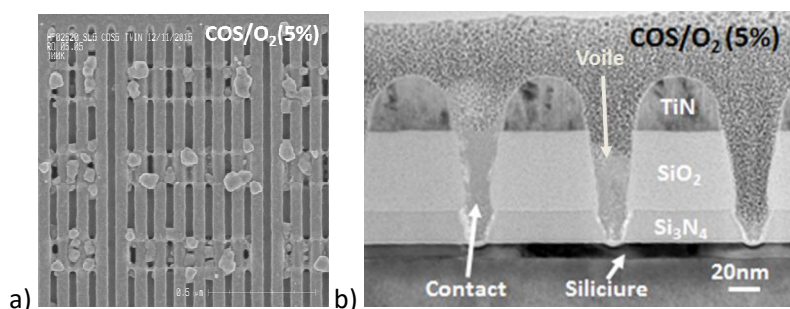


Figure IV-10 : Observations a) SEM en vue de dessus b) TEM après le procédé complet de gravure des contacts pour une gravure de l'OPL en chimie COS/O₂ (5 %)

Dans ce cas, on observe après le procédé complet de gravure des contacts :

- une obturation importante de certains trous de contacts par ce qui semble être des voiles
- une présence importante de résidus concentrés dans les zones non protégées par l'OPL (cf. chapitre I-C)

Les résidus sont similaires d'aspects à ceux répertoriés pour des gravures d'interconnexions en présence d'un masque dur de TiN dans le domaine du BEOL [N.Pos2010]. Dans ces études, ces résidus sont identifiés comme des éléments TiO_xF_y , dont une étude plus complète sera faite au chapitre V.

La figure IV.10-b montre des clichés TEM du profil des contacts obtenus après la gravure complète pour une ouverture de l'OPL en plasma COS/O₂ (5 %).

Dans le cas de ce procédé de gravure, on observe :

- Des profils de contacts obliques dans la couche de SiO₂ et encore plus obliques dans la couche de Si₃N₄ témoignant de la difficulté de la gravure dans la couche d'arrêt de Si₃N₄.
- La présence de voile dans les contacts qui obturent parfois complètement les contacts.
- La présence d'une couche sur les flancs des contacts et particulièrement au bas des trous de contacts dans la couche d'arrêt de Si₃N₄
- Un important phénomène de consommation et de facettage du masque dur en TiN

Sachant que le CD des contacts visé est de 26 nm et d'après les mesures réalisées sur ces clichés TEM, les profils obliques observés après gravure seraient plus dus à un phénomène de dépôt sur les flancs qu'au phénomène de facettage du masque observé. En effet, même si en haut des profils de contact nous mesurons des CD moyens de 30 nm, nous mesurons au milieu et en bas des profils un CD moyen respectivement de 20 nm et 10 nm, bien inférieurs à la valeur ciblée. Il semble que ces voiles ou dépôts limitent la gravure des contacts et conduisent à une diminution du CD des contacts au cours du procédé de gravure. Toutefois, il n'est pas exclu que dans notre cas le phénomène de facettage participe à la formation de profils de contacts obliques.

Des analyses EDX ont été réalisées sur cet échantillon pour confirmer la nature des voiles ou des dépôts présents dans les contacts et sont présentées sur la figure IV-11.

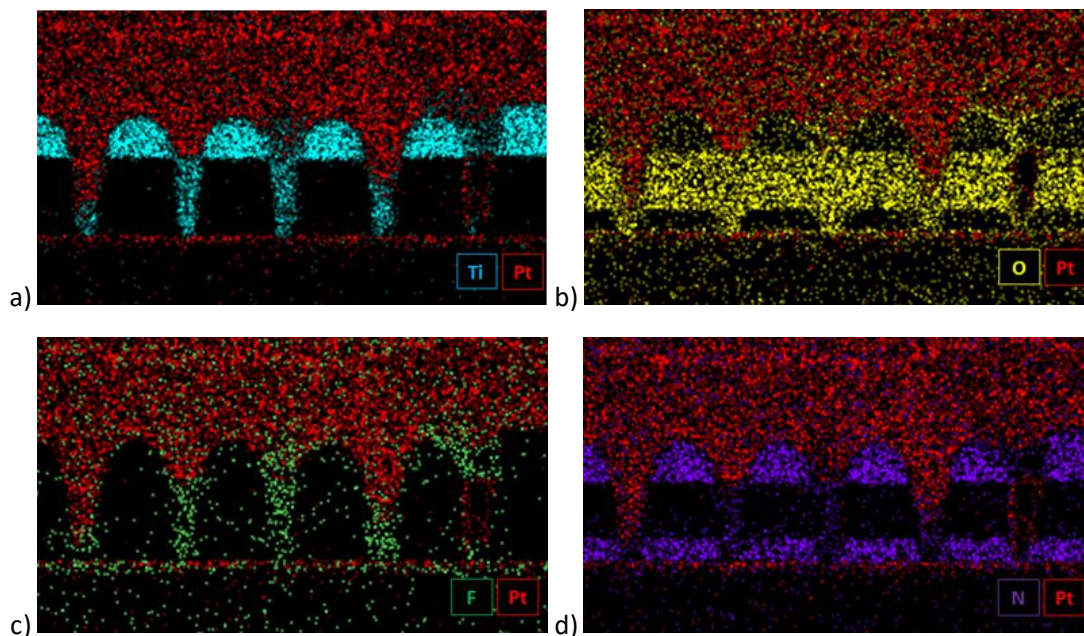


Figure IV-11 : Analyses EDX après le procédé complet de gravure des contacts pour une gravure de l'OPL en chimie COS/O₂ (5 %) avec l'émission de l'élément a) titane en cyan b) oxygène en jaune c) fluor en vert d) azote en violet. Ces analyses ont été réalisées avec un échantillon encapsulé par un dépôt de platine (rouge) (cf. chapitre II.C.4)

Ces analyses EDX montrent que les voiles sont constitués majoritairement de titane, d'oxygène et de fluor et plus faiblement d'azote. Au contraire des résultats obtenus après la première étape de gravure du SiO₂, on observe que ces éléments TiO_xF_y remplissent complètement certains contacts et se localisent principalement en fond des trous de contacts. Ainsi, cela suppose que le phénomène de formation des voiles se poursuit durant les étapes de gravure suivant l'étape d'ouverture de la couche de SiO₂. Ces analyses suggèrent que la présence des voiles métalliques dans les contacts participe à la formation de profils obliques des contacts en limitant la gravure.

b) Effet du rapport de COS/O₂ sur la gravure contact

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que le rapport de COS/O₂ permettait un contrôle dimensionnel du masque d'OPL et de TiN durant l'étape de gravure de l'OPL. En effet, une augmentation de ce ratio se traduisait par des profils plus droits et une absence de contamination en titane des flancs du masque d'OPL. Pour vérifier l'effet du rapport de COS/O₂ sur les étapes de gravure de SiO₂ et Si₃N₄, nous avons réalisé des gravures partielles avec une ouverture de l'OPL utilisant un rapport du mélange de COS/O₂ de 17 %. Deux temps de gravure de l'étape d'ouverture du SiO₂ ont été étudiés : 10 s et 18 s. Des clichés TEM réalisés après ces gravures sont présentés sur la figure IV-12-b et c.

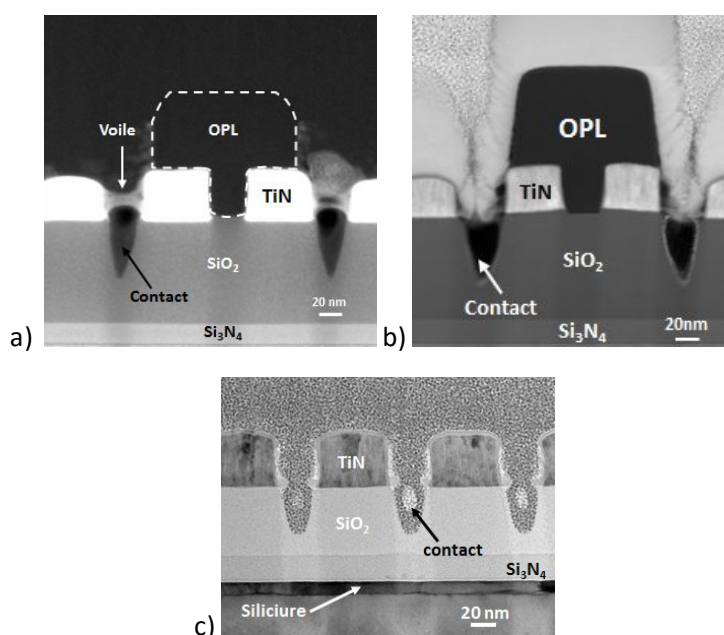


Figure IV-12 : Observations STEM après l'étape d'ouverture du SiO₂ en plasma CF₄/C₄F₈ (ME) de 18s pour une gravure de l'OPL en chimie COS/O₂ à un ratio de a) COS/O₂ de 5 % b) COS/O₂ de 17 % et c) observations TEM après l'étape d'ouverture du SiO₂ en plasma CF₄/C₄F₈ (ME) de 10s pour une gravure de l'OPL en chimie COS/O₂ à un ratio de COS/O₂ de 17 %

Des clichés TEM réalisés après une gravure partielle du SiO₂ de 18 s avec ce procédé d'ouverture de l'OPL sont présentés sur la figure IV-12-b et montrent :

- une absence de voile au-dessus des contacts
- la présence de dépôt sur les flancs du masque dur de TiN
- des profils obliques de contact
- un transfert du profil du masque d'OPL observé après la gravure de l'OPL avec une largeur quasi identique au bas du masque (129 nm mesurée contre 127 nm après la gravure de l'OPL), avec toutefois une consommation verticale du masque d'OPL de l'ordre de 36 nm pour un temps de gravure de la couche SiO₂ de 18 s (124 nm d'épaisseur d'OPL mesurée contre 160 nm de moyenne après le dépôt de l'OPL).
- la présence d'un phénomène de consommation et de facettage du masque dur en TiN mais qui semble relativement moins important que pour le procédé avec une ouverture de l'OPL en

plasma COS/O₂ (5 %) (environ 4 nm de consommation verticale pour le procédé COS/O₂ (17 %) contre 10 nm pour le procédé COS/O₂ (5 %))

La différence de consommation de l'OPL observée après l'étape de gravure du SiO₂ pour une ouverture de l'OPL en chimie COS/O₂ (17 %) par rapport à une ouverture de l'OPL avec une chimie COS/O₂ (5 %) (respectivement de 36 nm contre 40 nm pour une ouverture de l'OPL en chimie COS/O₂ (5 %)) est attribuée à une épaisseur du masque de SiARC restante après l'étape de gravure de l'OPL en chimie COS/O₂ (17 %) plus importante que dans le cas d'une ouverture de l'OPL en chimie COS/O₂ (5 %), respectivement de 29 et 22 nm (cf. chapitre III).

Les observations TEM réalisées après une gravure partielle du SiO₂ de 10 s pour le même procédé d'ouverture de l'OPL montrent les mêmes caractéristiques que dans le cas d'une gravure du SiO₂ de 18 s (cf. figure IV-12-b et c). Les profils des contacts sont moins obliques et les flancs du masque dur de TiN semblent moins facettés (environ 2,5 nm de consommation verticale en comptant la couche de passivation). Ces résultats sont cohérents avec une réduction du temps d'exposition du masque dur de TiN avec les chimies fluorocarbonées de l'étape d'ouverture du SiO₂.

Pour déterminer la nature des dépôts présents sur le bas des flancs du masque dur de TiN, nous avons réalisé des analyses EDX après la gravure partielle des contacts avec un temps de gravure de 18 s et pour une ouverture de l'OPL en plasma de COS/O₂ (17 %). L'analyse EDX après ce procédé est présentée sur la figure IV-13.

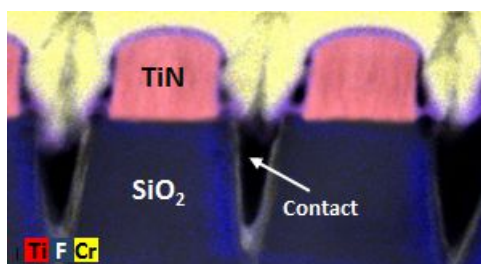


Figure IV-13 : Observations EDX après l'étape d'ouverture du SiO₂ en plasma CF₄/C₄F₈ (ME) de 18 s pour une gravure de l'OPL en chimie COS/O₂ (17 %)

Cette analyse EDX montre que l'ensemble de la surface du masque dur en TiN présente une couche modifiée d'éléments TiO_xF_y qui semble se détacher sur le bas des flancs du masque dur en TiN. On décèle pour certains contacts que ce dépôt TiO_xF_y descend dans le sommet des contacts, tel un prémisses de la formation de voile.

Pour déterminer les améliorations que peut apporter une augmentation du rapport de COS/O₂ sur le profil des contacts, nous avons réalisé une gravure complète des contacts avec le procédé d'ouverture de l'OPL en plasma COS/O₂ (17 %). Des clichés SEM en vue dessus et TEM des profils des contacts réalisés après la gravure complète des contacts pour ce procédé sont présentés sur figure IV-14.

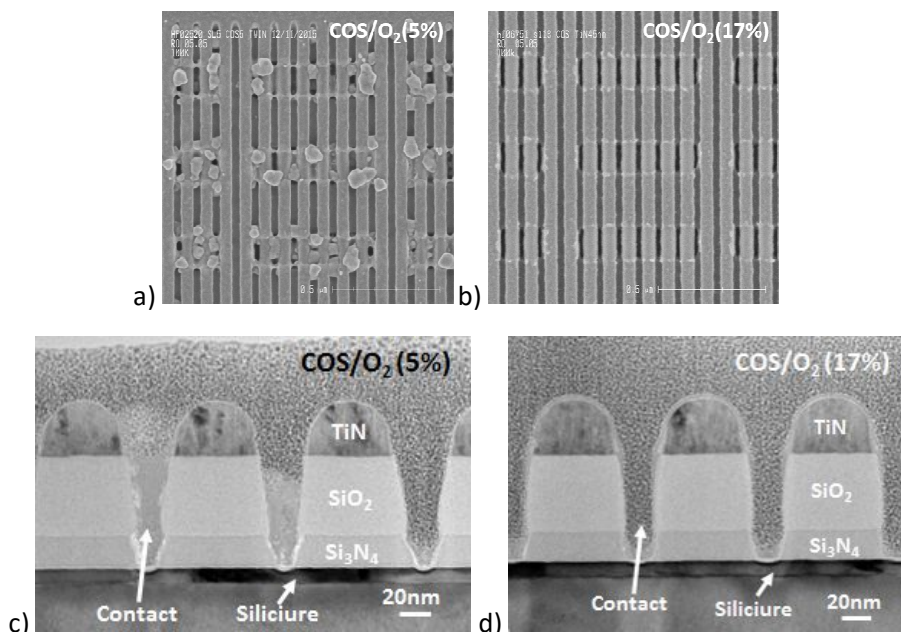


Figure IV-14 : Observations SEM en vue de dessus (haut) et TEM (bas) après le procédé complet de gravure des contacts pour une ouverture de l'OPL en chimie a) c) COS/O₂ (5 %) b) d) COS/O₂ (17 %)

On observe sur les clichés SEM réalisés 1 h après la gravure des contacts pour le procédé de gravure de l'OPL en plasma COS/O₂ (17 %) une absence de voiles au-dessus des contacts et de résidus en surface du masque dur de TiN dans les zones non protégées durant la gravure (cf. figure IV-14-b). Ces résultats montrent l'amélioration obtenue sur la gravure des contacts à travers une augmentation du rapport de COS/O₂.

Les clichés TEM réalisés après ce procédé de gravure et présentés sur la figure IV-14-d confirment ces observations. En effet ils montrent :

- une absence de voile au-dessus des contacts formés
- des profils de contacts quasiment droits dans la couche de SiO₂ et légèrement obliques dans la couche d'arrêt de Si₃N₄
- un profil de masque dur de TiN, certes facetté, mais moins consommé que dans le cas d'une ouverture de l'OPL en plasma COS/O₂ (5 %)
- la présence d'une couche modifiée quasiment continue sur l'ensemble de la surface des contacts, du masque dur de TiN et du siliciure en fond de contacts.

La couche modifiée ou le dépôt observé sur l'ensemble des surfaces correspondent à la couche de nature TiO_xF_y observée précédemment en surface du TiN après la gravure partielle des contacts. On constate que ces dépôts sont beaucoup plus importants sur le bas des flancs du masque dur en TiN et dans le fond des contacts. Cette présence plus conséquente de dépôts en fond de contacts peut limiter la gravure et expliquer les profils obliques observés dans la couche d'arrêt de Si₃N₄, à travers le dépôt d'une couche sur les flancs par les éléments à base de titane. Toutefois, cette couche modifiée de TiO_xF_y en surface du TiN n'est pas observée dans le cas d'une ouverture de l'OPL en plasma COS/O₂ (5 %).

En adéquation avec les résultats obtenus au chapitre précédent, ces résultats montrent que l'augmentation du rapport de COS/O_2 est un paramètre important pour optimiser le procédé de gravure des contacts. Cette augmentation permet de s'affranchir du phénomène de formation des voiles au-dessus des contacts qui semble être corrélé au phénomène de pulvérisation du masque dur de TiN. En effet il semble que l'augmentation du rapport de COS/O_2 permet une réduction du phénomène depulvérisation du masque dur en TiN non seulement pendant l'étape d'ouverture de l'OPL, mais également pendant l'étape de gravure du SiO_2 .

Nous avons vu que le transfert des motifs de contacts avec le procédé d'ouverture de l'OPL en chimie COS/O_2 (5 %) se caractérise par une importante pulvérisation du masque dur en TiN qui entraîne un phénomène de formation de voiles de nature TiO_xF_y au dessus des contacts. Ce phénomène s'initie dès la première étape de gravure de la couche de SiO_2 en plasmas fluorocarbonés de $\text{CF}_4/\text{C}_4\text{F}_8$. Ce phénomène perturbe la gravure des contacts et génère des profils de contacts obliques avec un arrêt de la gravure dans la couche d'arrêt de Si_3N_4 . Ces phénomènes démontrent l'importante interaction entre le masque dur de TiN et les plasmas fluorocarbonés utilisés pour la gravure des contacts. Une augmentation du rapport de COS/O_2 pendant l'ouverture de l'OPL permet une optimisation du transfert des motifs des contacts. En effet l'augmentation du rapport de COS/O_2 permet une réduction de la pulvérisation du masque dur en TiN et permet de s'affranchir du phénomènes de formation de voiles. Toutefois, ce procédé de gravure des contacts se caractérise par un dépôt d'éléments TiO_xF_y sur l'ensemble des profils du contact conduisant à des profils obliques de contacts.

2. Effet du procédé de gravure de l'OPL en plasma N_2/H_2 sur la gravure des contacts

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que le procédé de gravure de l'OPL en chimie N_2/H_2 permettait d'obtenir des profils de masque d'OPL et de TiN conformes aux spécifications. Nous proposons d'évaluer l'effet de ce procédé d'ouverture de l'OPL sur la gravure des contacts. Dans un premier temps, nous avons réalisé une gravure partielle de l'empilement des contacts pour ce procédé de gravure de l'OPL en chimie N_2/H_2 évalué et décrit au chapitre III. Des observations TEM présentées sur la figure ci-dessous sont réalisées après l'étape d'ouverture du SiO_2 pour évaluer l'effet sur les profils des contacts et des masques. Dans ce cas, l'étape d'ouverture de l'oxyde est réalisée pour un temps de gravure de 10s.

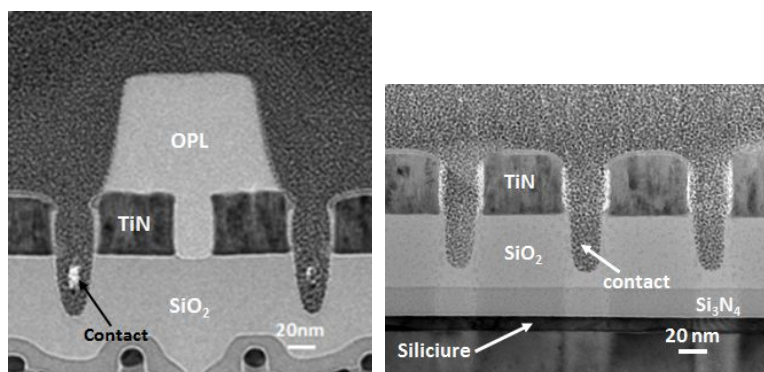


Figure IV-15: Observations TEM après l'étape d'ouverture du SiO_2 en chimie $\text{CF}_4/\text{C}_4\text{F}_8$ (temps de gravure de 10 s) pour une gravure de l'OPL en chimie de N_2/H_2

Dans le cas d'une ouverture de l'OPL en N_2/H_2 , on observe après l'étape d'ouverture du SiO_2 pour un temps de gravure de 10 s (cf. figure IV-15) :

- Des profils de contacts faiblement obliques et non pointus
- La présence d'une couche modifiée en surface du TiN mesurée à environ 4 nm sur le cliché TEM de la figure IV-15.
- Un masque dur en TiN légèrement facetté avec une faible consommation estimée à environ 1 nm en comptant l'épaisseur de la couche modifiée.
- Un transfert du profil du masque d'OPL observé après la gravure de l'OPL avec une largeur quasi identique au bas du masque (130 nm mesurés au bas du profil de l'OPL contre 129 nm mesurés après la gravure de l'OPL) avec toutefois une consommation verticale du masque d'OPL de l'ordre de 21 nm pour un temps de gravure de la couche SiO_2 de 10 s (139 nm épaisseur d'OPL mesurée contre 160 nm de moyenne après le dépôt de l'OPL).

Ces résultats montrent que dans le cas d'une ouverture de l'OPL en N_2/H_2 , l'étape d'ouverture du SiO_2 a une très bonne sélectivité vis-à-vis du TiN. De plus, on observe que cette gravure permet une bonne conservation de l'OPL comme nous l'avons pour une ouverture de l'OPL en chimie COS/O_2 .

Dans l'optique d'évaluer le procédé d'ouverture de l'OPL en chimie N_2/H_2 dans le cadre des gravures des contacts, nous avons réalisé une gravure complète de l'empilement des contacts. Dans ce procédé, l'étape d'ouverture de la couche SiO_2 (ME) est réalisée pour un temps de gravure de 10 s.

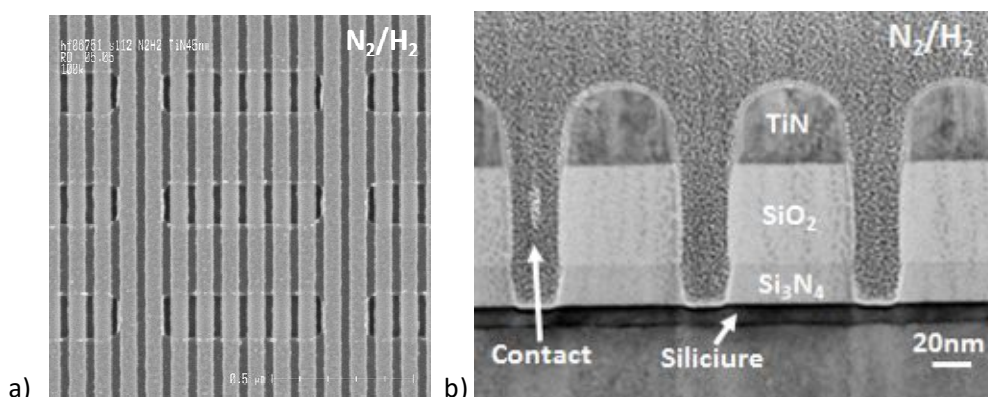


Figure IV-16 : Observations a) SEM en vue de dessus b) TEM après le procédé complet de gravure des contacts pour une gravure de l'OPL en chimie de N_2/H_2

Des clichés SEM en vue de dessus, réalisés 1h après la gravure complète des contacts et présentés sur la figure IV-16-a, montrent des contacts ouverts avec une absence de résidus en surface. Des observations TEM, réalisées après la gravure complète des contacts et présentées figure IV-16-b, confirment ces résultats. En effet, on observe :

- des contacts complètement ouverts débouchant sur le siliciure
- des profils de contact droits dans la couche de SiO_2 et légèrement pentus dans la couche de Si_3N_4
- une légère augmentation du CD des contacts dans la couche de Si_3N_4 suggérant un léger phénomène de gravure latérale de l'étape de gravure de la couche de Si_3N_4
- un profil de masque dur de TiN facetté
- la présence d'une couche modifiée sur l'ensemble de la surface du TiN et sur le sommet des flancs des contacts

Cette couche modifiée est similaire en constitution à celle observée après une gravure partielle des contacts. En effet, des analyses EDX réalisées dans des conditions de procédé similaires (non présentées ici) montrent qu'elle est constituée d'éléments TiO_xF_y .

Ces résultats montrent que le procédé d'ouverture de l'OPL en chimie N_2/H_2 est adapté dans le cadre des procédés de gravure des contacts en présence d'un masque dur en TiN.

Nous avons vu que le transfert des motifs de contacts pour une ouverture de l'OPL en chimie N_2/H_2 se caractérisait par des profils de contacts quasiment droits. Nous avons vu que cette gravure conduisait à une faible pulvérisation du masque dur en TiN et à une absence de phénomène de formation de voiles. Cette chimie d'ouverture de l'OPL semble être plus adaptée à la gravure des contacts dans le cadre d'un double patterning.

3. Effet du paramètre de surgravure de l'étape de gravure de l'OPL

Les résultats précédents ont montré que l'étape de gravure de l'OPL influence fortement la gravure des contacts à travers principalement une interaction avec le masque dur en TiN conduisant à des phénomènes de consommation du masque dur en TiN, au dépôt d'espèces TiO_xF_y sur les flancs et à la croissance de voiles. Le masque en TiN est exposé au plasma de gravure de l'OPL pendant le temps de surgravure uniquement. Pour déterminer l'effet de ce paramètre sur la gravure des contacts, nous avons modifié le temps de la gravure pour les procédés d'ouverture de l'OPL :

- COS/O_2 à une dilution de 5 % possédant un temps de gravure initial de 20 s (81% d'over etch), nous avons réduit le temps de gravure de l'OPL à 13 s (18 % d'over etch).
- COS/O_2 à une dilution de 17 % possédant un temps de gravure initial de 20s (18 % d'over etch), nous avons augmenté le temps de gravure de l'OPL à 32 s (88 % d'over etch).
- N_2/H_2 possédant un temps de gravure initial de 60 s (15 % d'over etch), nous avons augmenté le temps de gravure de l'OPL à 86 s (65 % d'over etch)

Par la suite, des inspections SEM ont été réalisées 1 h après la gravure complète des contacts des échantillons gravés avec des temps de sur gravure de l'OPL initiaux ou modifiés (cf. figure V-17).

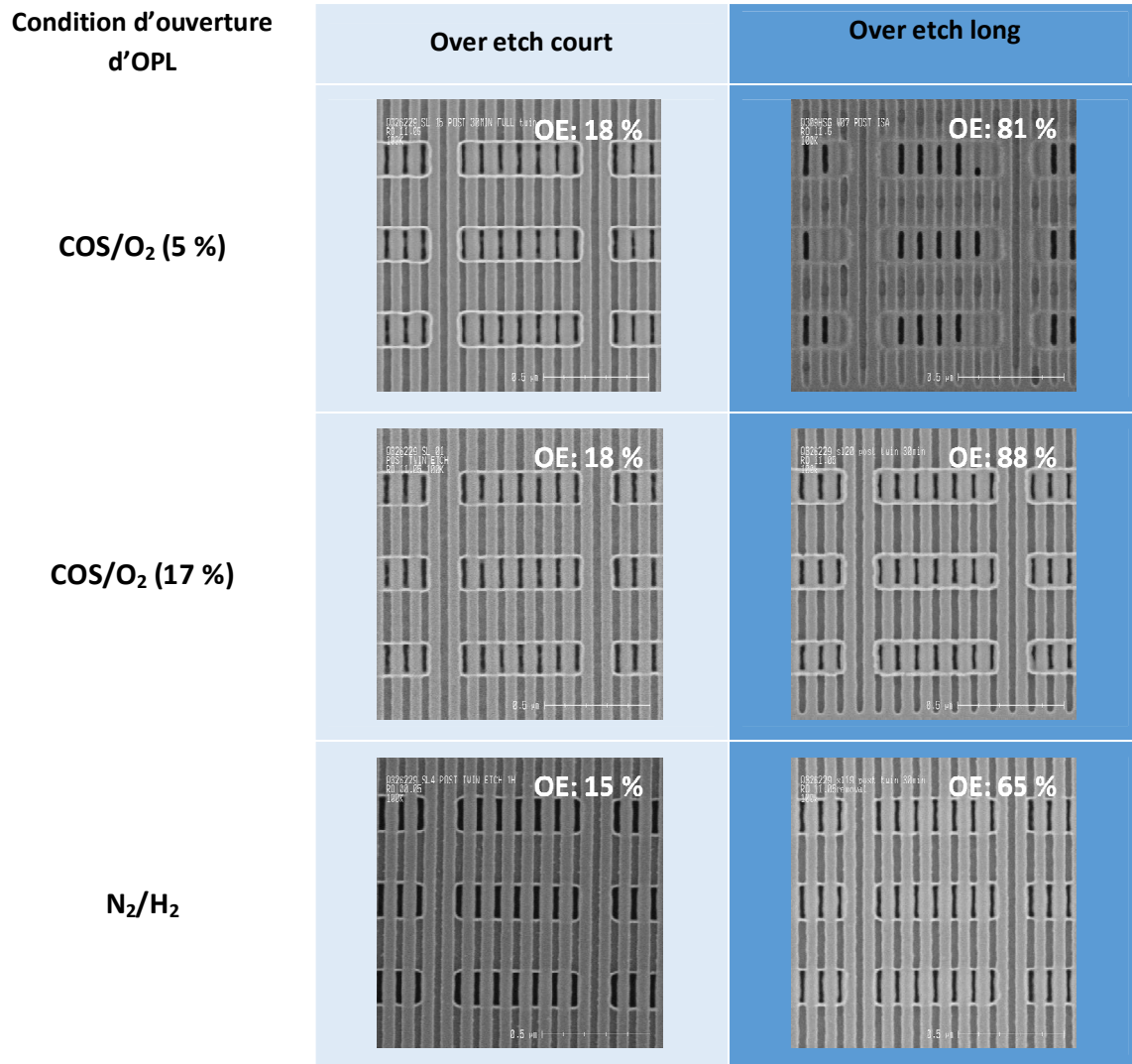


Figure IV-17 : Photos SEM en vue de dessus après gravure des contacts pour des ouvertures d'OPL en chimie N_2/H_2 , COS/O_2 à des dilutions de 5 et 17 % pour des temps de sur gravure court et long (supérieur à 60 % du temps de gravure total de l'OPL)

Sur ces observations SEM (cf. figure V-17), on peut voir dans le cas d'une ouverture de l'OPL en plasma COS/O_2 (5 %), qu'une diminution du temps de surgravure se traduit par une quasi absence de voiles au-dessus des contacts. Les mesures de CD des contacts réalisées sur les images SEM pour ces deux temps de sur gravures et présentées dans le tableau IV-1 semblent montrer une diminution du CD des contacts lorsque que l'on diminue le temps de sur gravure, passant d'environ 23 nm à 20 nm. Au vu des résultats précédents, il est possible qu'une augmentation du temps de sur gravure entraine un plus faible facettage du masque et par conséquent des CD de plus faibles dimensions en haut de motif. En effet, les mesures de CD sont réalisées sur des observations SEM en vue de dessus et on mesure dans cette configuration majoritairement les CD du haut des motifs.

Tableau IV-1: CD mesurés après la gravure des contacts pour les procédés de gravure de l'OPL étudiés avec des temps de sur gravure court et long

Condition d'ouverture d'OPL	CD contact Over etch court (nm)	CD contact Over etch long (nm)
N ₂ /H ₂	25,5 (+/- 0,7)	19,6 (+/- 1)
COS/O ₂ (5 %)	19,6 (+/- 1,5)	23,4 (+/- 1)
COS/O ₂ (17 %)	20,6 (+/- 0,8)	17,3 (+/- 2)

Dans le cas du procédé d'ouverture de l'OPL en plasma COS/O₂ (17 %), on observe qu'une augmentation du temps de sur gravure entraîne une dégradation des motifs de contacts qui se traduit par une perte en CD des contacts passant de 21 à 17 nm. Les observations SEM semblent montrer que le CD du masque dur de TiN soit plus large pour un temps de surgravure important.

De la même manière, dans le cas du procédé d'ouverture de l'OPL en plasma N₂/H₂, on observe une diminution de CD sur les motifs des contacts lorsque l'on augmente le temps de sur gravure. En effet, le CD des contacts passe d'environ 26 nm à 20 nm en augmentant le temps de sur gravure de l'étape d'OPL. En corrélation avec les observations faites précédemment, on peut émettre l'hypothèse qu'un dépôt plus conséquent à base de titane est réalisé sur les flancs des motifs des contacts et du masque dur TiN lorsque que le temps de sur gravure de l'étape de gravure de l'OPL est augmenté. Ce dépôt forme une passivation des flancs de gravure qui limite la gravure latérale et cause une perte en CD. En effet pour les deux procédés d'ouverture d'OPL en chimie COS/O₂ (17 %) et N₂/H₂, nous avons observé la présence d'une couche modifiée sur les flancs des contacts. Toutefois cette couche modifiée à base d'éléments TiO_xF_y recouvrait quasiment l'ensemble de la surface des contacts pour le procédé avec une ouverture de l'OPL en chimie COS/O₂ (17 %) tandis qu'elle était seulement présente sur le haut des flancs de contacts pour le procédé avec une ouverture de l'OPL en chimie N₂/H₂.

Ainsi l'augmentation du temps de sur gravure de l'étape d'ouverture de l'OPL favorise la pulvérisation du masque dur de TiN durant le transfert des motifs de contact. Il est connu qu'un facetage du masque favorise la pulvérisation des masques par la réalisation d'un angle de collision plus favorable entre la surface du masque et les ions [M.DarB2007].

Nous avons vu que le paramètre de sur gravure de l'étape de gravure de l'OPL a une forte influence sur le CD final des contacts. Il semble que le phénomène de pulvérisation du TiN durant les étapes de gravure des contacts soit corrélé au temps de sur gravure de l'étape d'OPL.

C. Comparaison des procédés de gravure des contacts pour des gravures de l'OPL en chimie COS/O₂ et N₂/H₂

1. Contrôle dimensionnel des contacts par l'étape d'ouverture de l'OPL

Auparavant, nous avons étudié les gravures des contacts pour des procédés d'ouverture de l'OPL en chimie COS/O₂ et N₂/H₂. Nous avons vu que les caractéristiques des profils de contacts obtenues pour ces procédés sont très dépendantes de l'ouverture de l'OPL utilisée. Ainsi, le procédé d'ouverture de l'OPL en chimie N₂/H₂ conduit à des profils de contact relativement droits tandis que les procédés COS/O₂ conduisent à des profils de forme oblique. Particulièrement, nous avons vu que pour un faible rapport de COS/O₂, la gravure de l'OPL se caractérise par un phénomène de formation de voiles constitué d'éléments TiO_xF_y au-dessus des contacts qui semble témoigner d'un phénomène important de pulvérisation du masque dur en TiN. Au contraire pour un rapport de COS/O₂ de 17 % et pour une chimie en N₂/H₂, ce phénomène de voile n'est pas observé après la gravure des contacts. Toutefois le procédé à un rapport de COS/O₂ de 17 % présente un dépôt à base de titane qui recouvre quasiment l'ensemble des flancs du contact au contraire du procédé en N₂/H₂ qui présente des dépôts de titane seulement sur le haut des flancs des contacts. Pour pouvoir comparer ces trois procédés, nous avons récapitulé sur la figure IV-18 le CD du haut, du milieu et du bas des contacts définis par le masque dur en TiN et mesurés sur les observations TEM réalisées après la gravure complète des contacts. Nous rappelons que le CD visé dans nos procédés de contact est de 26 nm.

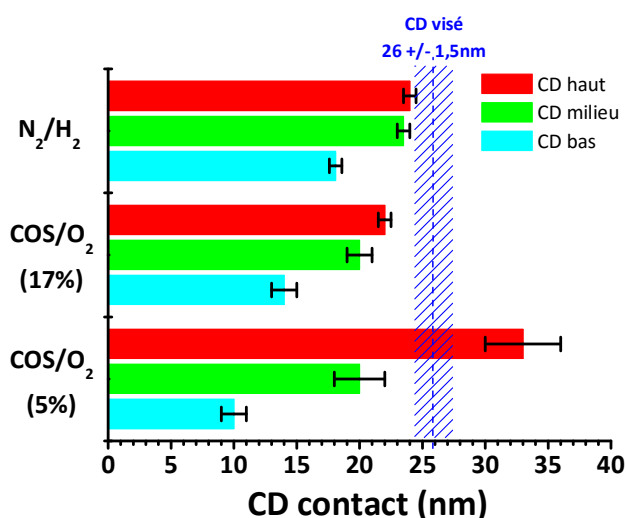


Figure IV-18 : Mesures de CD des contacts après la gravure complète des contacts pour les différents procédés d'ouverture de l'OPL étudiés. CD haut des contacts (rouge), CD milieu des contacts (vert), CD bas des contacts (cyan) et la déviation standard est précisée par un segment noir.

On observe sur ce graphique que le CD au milieu ou en bas des contacts est toujours inférieur à la valeur de CD visée quelle que soit la condition d'ouverture de l'OPL utilisée (cf. figure IV-18). Le procédé de gravure avec une ouverture de l'OPL en chimie COS/O₂ (5 %) est le procédé qui présente le plus fort écart entre le haut et le bas des profils des contacts (environ 13 nm). Dans ce procédé de gravure, cet écart peut s'expliquer par deux phénomènes :

- la forte érosion du masque dur en TiN qui conduit à un CD en haut des profils de contact plus important que l'écart initial entre deux lignes de TiN (environ 30 nm)
- un dépôt important à base de titane dans les trous de contact, qui bloque de plus en plus la gravure au cours du procédé de gravure et provoque une perte de CD progressive

En augmentant le rapport COS/O₂ à 17 %, le profil des contacts devient moins oblique avec un écart de CD entre haut et bas des motifs d'environ 8 nm. Toutefois, le CD au milieu des contacts reste le même que pour le procédé avec une ouverture de l'OPL en chimie COS/O₂ (5 %). Cette amélioration peut s'expliquer par une plus faible érosion du masque dur en TiN et par conséquent un dépôt à base de titane moins conséquent généré sur les flancs des contacts.

Lorsque les contacts sont gravés avec une ouverture de l'OPL en chimie N₂/H₂, la différence entre le haut et le bas des profils des contacts n'est plus que de 6nm environ et le CD au milieu du contact augmente par rapport aux deux autres procédés, pour se rapprocher de la valeur du CD visé (23,5 nm contre 26 nm pour le CD visé). Cette amélioration peut s'expliquer par une plus faible érosion du masque dur en TiN et par un dépôt moins important sur les flancs des contacts durant la gravure par rapport aux procédés avec une ouverture de l'OPL en chimie en COS/O₂.

Nous avons vu que les procédés de gravure avec une ouverture de l'OPL en chimie COS/O₂ se caractérisaient par des profils obliques.

Dans le cas d'une ouverture de l'OPL en chimie COS/O₂ (5 %), les profils fortement obliques obtenus sont dus à un phénomène important de consommation du masque dur de TiN au cours de la gravure qui entraîne :

- un élargissement des CD en haut de profils à travers une consommation latérale du masque dur de TiN
- un rétrécissement du CD en bas des motifs à travers un redépôt important d'éléments titane sur les flancs de gravure.

L'augmentation du rapport de COS/O₂ entraîne une amélioration des profils des contacts mais qui demeurent obliques. En effet, on constate un léger rétrécissement du CD des contacts par rapport au CD visé qui peut être dû à un phénomène de redépôt d'éléments titane sur les flancs de gravure. Ce phénomène peut être dû à une pulvérisation du masque dur en TiN durant la gravure des contacts.

Dans le cas d'une ouverture de l'OPL en chimie N₂/H₂, le profil des contact est quasiment droit et on constate un faible rétrécissement en bas de profils. Le CD des contacts obtenu en haut et au milieu des profils est proche de la valeur visée (26 nm). Ce faible rétrécissement peut traduire un phénomène de redépôt de titane sur les flancs des motifs au cours de la gravure, qui est favorisé au fond des motifs par une gravure moins physique dans la couche d'arrêt de Si₃N₄. Toutefois, nous avons vu que le procédé de gravure avec une ouverture de l'OPL en chimie N₂/H₂ semble être le plus adapté pour atteindre les spécificités des contacts en termes de profils et de CD.

2. Analyse XPS de la surface de TiN après l'étape d'ouverture de l'oxyde

Précédemment, nous avons vu que l'interaction entre les étapes de gravure des contacts en chimies fluorocarbonées et le masque dur TiN initiaient des phénomènes de pulvérisation du masque dur en TiN et la formation d'une couche modifiée TiO_xF_y en surface du TiN. Particulièrement, ces phénomènes se produisent dès la première étape de gravure des contacts dans la couche de SiO₂ en plasma CF₄/C₄F₈. Ces phénomènes semblent être dépendants de la chimie de gravure de l'OPL utilisée avant la première étape de transfert du contact. Pour comprendre les mécanismes sous-jacents intervenant lors de la première étape de transfert des motifs des contacts (ME) pour les chimies de gravure de contacts COS/O₂ et N₂/H₂, nous avons réalisé des analyses XPS ex-situ sur des pleines plaques de TiN après l'exposition à ces procédés de gravure. Dans ces analyses, nous allons comparer le procédé d'ouverture de l'OPL en chimie COS/O₂ (17 %) et celui en chimie N₂/H₂. Ainsi ces analyses doivent permettre de déterminer la modification initiée sur la surface du TiN par les plasmas fluorocarbonés de CF₄/C₄F₈ pour les deux procédés de gravure de l'OPL étudiés. Les compositions obtenues par les analyses XPS sont présentées dans la figure IV-19.

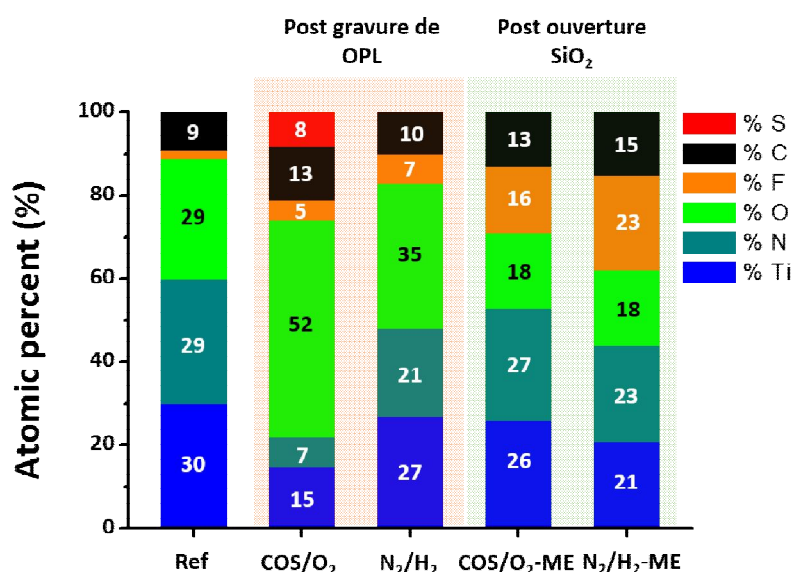


Figure IV-19 : Composition de la surface du TiN obtenue par XPS (à un angle de collection de 23,75°) après les étapes de gravure de l'OPL et d'ouverture du SiO₂ (ME) pour les deux procédés d'ouverture de l'OPL étudiés

Les analyses de la surface de TiN après l'étape de gravure du SiO₂ pour les deux procédés de gravure de l'OPL en chimie COS/O₂ (17 %) et N₂/H₂ montrent (cf. figure IV-19) :

- que l'on a une surface de TiN constituée principalement de titane, d'azote, d'oxygène, de fluor et de carbone
- que l'on a une importante fluorination de la surface du TiN
- que les compositions de la surface du TiN exposés respectivement aux procédés avec des ouvertures de l'OPL en chimie COS/O₂ (17 %) et N₂/H₂ sont assez proches.
- que la surface du TiN exposé au procédé avec une ouverture de l'OPL en N₂/H₂ présente une composante fluorée plus importante par rapport à la surface de TiN exposée au procédé avec une ouverture de l'OPL en COS/O₂

Ces résultats sont en corrélation avec les analyses EDX réalisées sur les profils des contacts, où l'on a observé une couche d'éléments TiO_xF_y en surface du TiN pour ces deux procédés de gravure.

La comparaison des analyses de la surface de TiN obtenue après exposition à l'étape de gravure de l'OPL avec celles obtenues après l'étape d'ouverture du SiO₂ permet de déterminer les mécanismes d'interaction entre les plasmas et le TiN durant le procédé de gravure.

Dans le cas d'une ouverture de l'OPL en chimie N₂/H₂, on observe que l'exposition aux plasmas fluorocarbonés initie une désoxydation de la surface corrélée dans le même temps au phénomène de fluorination de la surface du TiN. En effet, le différentiel de la décroissance de la concentration en oxygène observée est équivalente au différentiel de la croissance de la concentration en fluor (après l'exposition à l'étape d'ouverture du SiO₂, la concentration en fluor passe de 7 à 23 % tandis que la concentration en oxygène passe de 35 à 18 %). Mis à part ces phénomènes, la surface du TiN est peu modifiée par l'exposition aux plasmas fluorocarbonés dans le cas d'une ouverture de l'OPL en chimie en N₂/H₂.

Dans le cas d'une ouverture de l'OPL en chimie COS/O₂ (17 %), on observe que l'exposition aux plasmas fluorocarbonés modifie de manière plus importante la surface du TiN. Tout d'abord, on constate que cette étape initie un retrait du soufre présent en surface du TiN après l'étape d'ouverture de l'OPL. Ce retrait peut s'expliquer par la plus forte température de l'étape d'ouverture du SiO₂ (60 °C). En effet nous avons vu que le soufre est volatil sous la forme d'éléments CS₂ à une température supérieure à 30 °C [M.Pon1994]. On observe également après l'exposition aux plasmas fluorocarbonés une hausse significative de la concentration en titane et en azote, qui s'accompagne d'une forte désoxydation de la surface de TiN avec une concentration en oxygène qui passe de 52 % à 18 %. Ces observations ne peuvent s'expliquer que :

- par le retrait d'une couche en surface du TiN, qui écranterait la surface du TiN après l'étape de gravure de l'OPL expliquant l'augmentation de la concentration en titane ou en azote observée après l'exposition aux plasmas fluorocarbonés
- par un phénomène de pulvérisation de la surface de TiN consommant la couche oxydée en surface du TiN par interaction avec les chimies fluorocarbonées

Nous avons vu que les éléments soufrés observés en surface du TiN après l'exposition à la gravure de l'OPL sont principalement sous la forme d'acide sulfurique SO₄²⁻ (7 % de la concentration totale de soufre observé et 1 % associé à des éléments SO) qui représente au total 28 % de la proportion en oxygène observé en surface du TiN après l'étape de gravure de l'OPL. Au final, environ seulement 23 % de la concentration en oxygène observé après l'étape de gravure de l'OPL est liée au titane ou au carbone. Cette concentration est assez proche de la concentration en oxygène observée après l'exposition au plasma fluorocarboné et à la remise à l'air (18 %). Par conséquent, ces résultats suggèrent que le retrait des éléments soufrés en surface du TiN peut expliquer l'augmentation des concentrations de Ti et N. Toutefois, ces résultats n'excluent pas un phénomène de retrait des éléments TiO₂ en surface du TiN pendant l'exposition aux plasmas fluorocarbonés. Notons que la présence de SO₄²⁻ en surface du TiN après exposition au procédé COS/O₂ était potentiellement liée à l'exposition de la surface du TiN à l'air après le procédé de gravure. Lorsque l'étape d'ouverture OPL en COS/O₂ est immédiatement suivie par l'étape de main etch (ME) en plasma fluorocarboné, il est possible que le soufre désorbe de la surface sans avoir formé d'acide sulfurique puisque la surface n'a pas été exposée à l'humidité de l'air ambiant.

Les spectres de l'élément Ti2p après les étapes d'ouverture de l'OPL et d'ouverture de l'oxyde pour les deux procédés de gravure étudiés sont présentés sur figure IV-20.

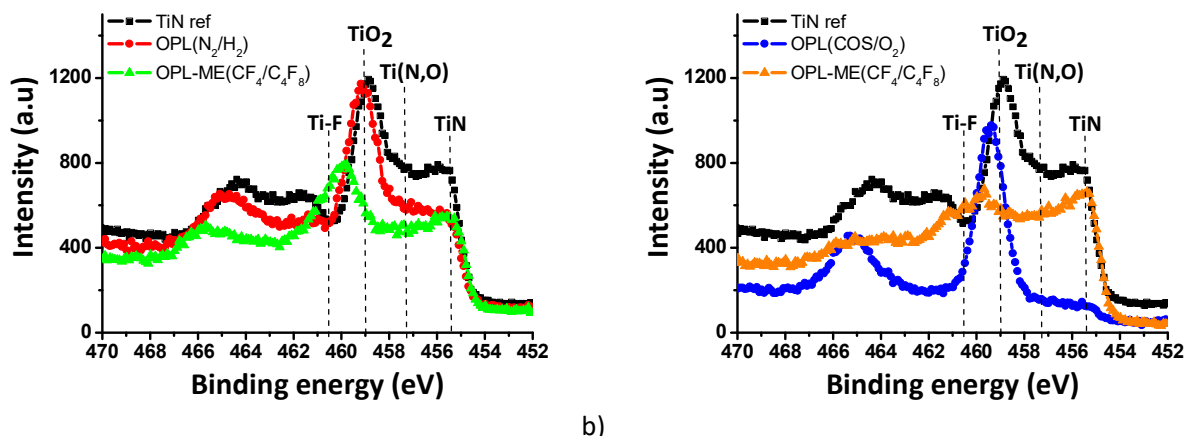


Figure IV-20 : Spectres $Ti2p$ de la surface de TiN après l'étape de gravure de l'OPL et d'ouverture du SiO_2 en plasma de CF_4/C_4F_8 a) pour une ouverture de l'OPL en plasma de N_2/H_2 b) pour une ouverture de l'OPL en plasma de COS/O_2 (17 %)

Ces spectres confirment que l'étape d'ouverture du SiO_2 entraîne principalement la formation de liaisons Ti-F en surface du TiN, identifiées à 460,5 eV, et une désoxydation de la surface du TiN, comme le montre la décroissance des pics associés à l'environnement TiO_2 identifié à environ 459 eV, pour les deux procédés d'ouverture de l'OPL en chimie COS/O_2 et N_2/H_2 . La formation des liaisons TiF_x pendant l'exposition aux plasmas fluorocarbonés peut se réaliser selon une réaction entre les éléments TiO_2 et CF_x du type :



Pour le procédé avec une ouverture de l'OPL en COS/O_2 (17 %), on observe, après l'étape d'ouverture du SiO_2 (ME), la résurgence des pics associés aux environnements Ti-N-O et Ti-N, identifiés respectivement à 457,2 eV et 455,6 eV (cf. figure IV-20-b). Ces observations semblent confirmer que des phénomènes de retrait de couche de passivation et de pulvérisation ou de consommation des éléments TiO_2 par l'exposition aux plasmas fluorocarbonés sont à l'origine de la résurgence observée par XPS des éléments TiN en surface.

Au contraire, dans le cas d'une ouverture de l'OPL en chimie N_2/H_2 , on observe après l'étape d'ouverture du SiO_2 que le pic associé à l'environnement TiN n'évolue pas et que l'évolution du spectre $Ti2p$ se résume au phénomène de désoxydation et de fluorination de la surface (cf. figure IV-20-a).

Ces analyses XPS de la surface de TiN montrent que l'exposition aux plasmas fluorocarbonés de l'étape dit de ME initie :

- la formation d'éléments TiF_x
- une désoxydation de la surface
- une légère différence de composition en fonction du procédé d'ouverture OPL utilisé.

Une réaction entre les CF_x formés dans la phase gazeuse et le TiO_2 en surface du TiN peut expliquer ces phénomènes de fluorination et de désoxydation de la surface.

Dans le cas d'une ouverture de l'OPL en chimie COS/O_2 (17 %), l'étape dite de ME peut initier une désorption des éléments soufrés observés en surface du TiN après l'étape de gravure de l'OPL. Cette désorption peut permettre de retrouver une surface de TiN plus riche en éléments azotés, grâce au retrait de cette couche de passivation qui écranthe la surface de TiN.

3. Analyse de la phase gazeuse durant l'étape d'ouverture de l'oxyde

Pour caractériser l'effet de l'étape de gravure de l'OPL sur l'étape d'ouverture de la couche SiO_2 , nous proposons d'étudier la phase gazeuse à travers l'analyse des spectres obtenus par la technique de spectroscopie d'émission optique (OES). Ainsi, on compare ces spectres à deux temps donnés de l'étape d'ouverture du SiO_2 respectivement à 1 et 5 s et ceci pour des procédés d'ouverture de l'OPL en chimie COS/O_2 (5 %), COS/O_2 (17 %) et N_2/H_2 (cf. figure IV-21). Dans cette étude, l'étape d'ouverture du SiO_2 est réalisée avec des paramètres plasma (température, pression, puissance, VDC) identiques quelle que soit la gravure d'OPL réalisée (cf. chapitre II.A).

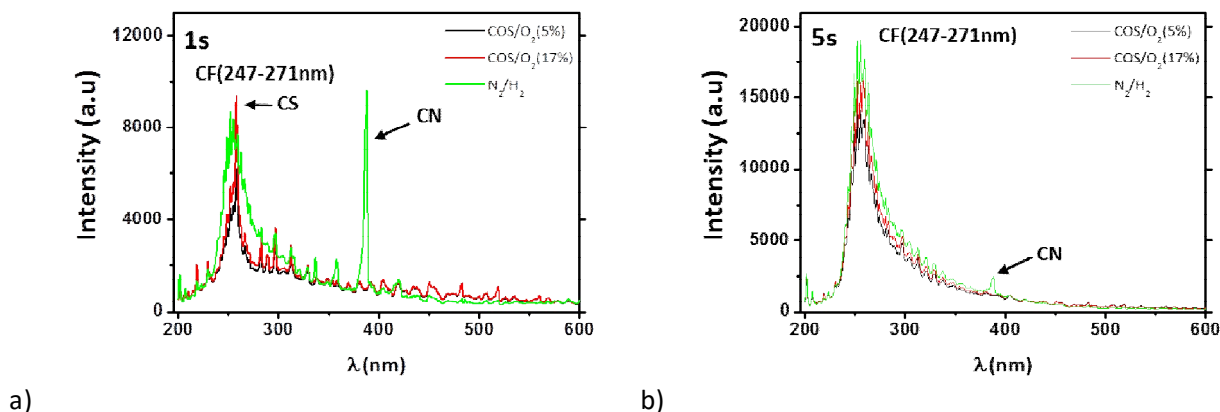


Figure IV-21 : Spectres OES à un temps de a) 1 s et b) 5 s de l'étape d'ouverture de la couche SiO_2 réalisée en chimie $\text{CF}_4/\text{C}_4\text{F}_8$ pour une ouverture de l'OPL en chimie COS/O_2 (5 %) (noir), COS/O_2 (17 %) (rouge) et N_2/H_2 (vert)

Tout d'abord, ces spectres d'OES montrent que la phase gazeuse du plasma $\text{CF}_4/\text{C}_4\text{F}_8$ contient des éléments CF_2 (248,8, 251,5, 259,5 et 262,9 nm) (cf. figure IV-21). On observe qu'entre un temps de gravure de 1 et 5 s, l'émission optique liée aux éléments CF_2 augmente significativement.

La comparaison de ces spectres OES à un temps de 1s montre (cf. figure IV-21) :

- Une intensité des raies associées aux éléments CF_2 significativement plus basse lorsqu'on utilise une ouverture de l'OPL en chimie COS/O_2 par rapport à une ouverture de l'OPL en chimie N_2/H_2
- La présence importante d'éléments CS, caractérisée par la présence d'une raie d'émission à 257,5 nm pour une ouverture de l'OPL en chimie COS/O_2
- La présence importante d'élément CN, caractérisée par une raie d'émission à 387 nm pour une ouverture de l'OPL en chimie N_2/H_2

La présence d'éléments CS et CN dans la phase gazeuse durant les premières secondes de la gravure du SiO_2 pour une ouverture de l'OPL respectivement en chimie COS/O_2 et N_2/H_2 peut s'expliquer par la désorption d'éléments CS et CN présents en surface de la plaque et des parois du réacteur à la fin de l'étape de gravure de l'OPL. En effet, nous avons vu au chapitre précédent que la surface de l'OPL exposée à une chimie N_2/H_2 présente des éléments CN en surface. De la même manière, on a vu que les surfaces d'OPL et de TiN exposées aux plasmas COS/O_2 de gravure de l'OPL, présentent des éléments soufrés en surface, respectivement de type CS pour l'OPL et SO_4^{2-} pour le TiN.

Ces résultats sont en corrélation avec les analyses XPS réalisées sur le TiN qui montraient un retrait des éléments soufrés, initié par l'étape de gravure de la couche de SiO_2 .

Pour expliquer la plus faible présence d'éléments CF_2 constatée durant les premières secondes de la gravure du SiO_2 pour les procédés d'ouverture de l'OPL en COS/O_2 , on peut suggérer plusieurs hypothèses telles que :

- une interaction entre les éléments CF_x du plasma et les éléments soufrés présents sur les surfaces d'OPL et de TiN formant des éléments SF_x , CO
- une interaction entre les éléments titane, pulvérisés durant l'étape de gravure de l'OPL et redéposés en surface de la plaque ou sur les parois du réacteur sous la forme de TiO , et les éléments CF_x du plasma suivant une réaction du type $\text{TiO}_x + \text{CF}_x \rightarrow \text{TiF}_x + \text{CO}_x$
- une gravure plus importante du masque dur de TiN par les plasmas fluorocarbonés, lorsque l'ouverture de l'OPL est réalisée en plasma COS/O_2 . Dans ce cas l'état de surface du TiN est plus propice à une réaction avec les éléments CF_x du plasma
- une présence d'oxygène résiduel dans le plasma qui transforme le CF_x en COF_x .

Il est connu que les plasmas fluorocarbonés forment des produits volatils TiF_4 avec le titane et peuvent être utilisés pour graver le TiN [F.Fra1994, F.Weil2012]. Dans ces travaux, il est décrit que la gravure du TiN par des plasmas fluorocarbonés est favorisée par des plasmas riches en fluor, par une haute température de la plaque et par une forte tension de polarisation.

Toutefois, on constate que pour un temps de 5 s de gravure, le spectre obtenu de la phase gazeuse pendant la gravure du SiO_2 présente peu de différence selon le procédé de gravure de l'OPL utilisé. En effet, on observe que l'intensité des raies associées aux éléments CF_2 est quasi identique entre les procédés de gravure de l'OPL en chimie COS/O_2 (17 %) et N_2/H_2 et légèrement inférieure pour un procédé de gravure en COS/O_2 (5 %). Certes, pour une ouverture de l'OPL en chimie N_2/H_2 , on observe encore la présence de la raie d'émission associée aux éléments CN, mais celle-ci est bien inférieure à celle observée à un temps de gravure du SiO_2 de 1 s. Les éléments CS observés à un temps de 1 s de gravure du SiO_2 ne sont plus observés pour un temps de 5 s. Toutefois, on ne peut affirmer que la raie

caractéristique des éléments CS a diminué en intensité ou qu'elle est masquée par l'augmentation en intensité des éléments CF_2 .

Ces résultats montrent que l'étape d'ouverture de l'OPL a un effet significatif sur la composition de la phase gazeuse pendant les premières secondes de l'étape de gravure de la couche SiO_2 (ME, plasma $\text{CF}_4/\text{C}_4\text{F}_8$). Dans le cas d'une ouverture de l'OPL en chimie COS/O_2 , la phase gazeuse contient moins d'éléments CF_2 , ce qui pourrait être corrélé aux phénomènes de limitation de la gravure des contacts dans le cas des procédés en ouverture COS/O_2 .

D. Discussion sur les mécanismes de croissance de voiles et d'arrêt de gravure pour le procédé de gravure COS/O_2

Dans cette partie, nous allons explorer le rôle du phénomène de pulvérisation du TiN et de l'état des parois du réacteur de gravure dans les distorsions de profils observés sur les observations TEM.

1. Rôle de la pulvérisation du TiN sur la gravure des contacts.

a) *Corrélation entre la pulvérisation du masque dur de TiN et la distorsion de profil*

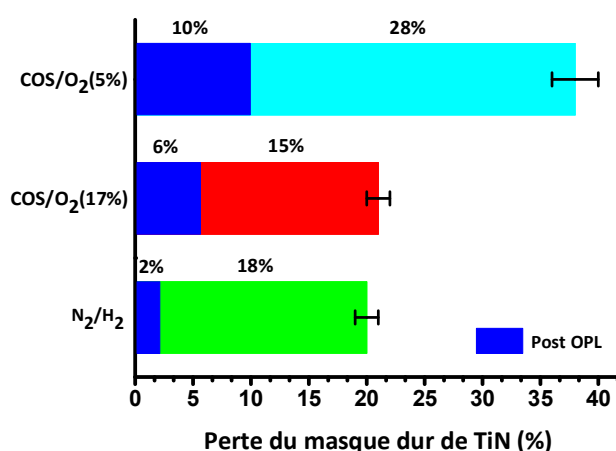


Figure IV-22 : Mesures de la consommation du masque dur en TiN après la gravure complète des contacts pour différentes chimies d'ouverture de l'OPL a) COS/O_2 (5 %) (cyan) b) COS/O_2 (17 %) (rouge) c) N_2/H_2 (vert) et après la gravure de l'OPL (bleu) (cf. chapitre III.D.2)

Nous avons mesuré la consommation du masque dur en TiN de la même manière qu'au chapitre précédent afin de déterminer la proportion du masque en TiN pulvérisé au cours du procédé (cf. chapitre III). Ainsi, nous avons fait le rapport entre l'aire du masque dur en TiN exposé à la gravure de contact (i.e. non protégé par le masque d'OPL durant la gravure) et l'aire du masque dur en TiN non-exposé à la gravure des contacts (i.e. protégé par le masque d'OPL durant la gravure). Par ce moyen, nous avons pu établir la perte du masque dur due aux différents procédés de gravure des contacts précédemment étudiés. Ces mesures d'aires ont été réalisées sur des observations TEM obtenues après la réalisation des procédés de gravure étudiés.

Sur la figure IV-22, on observe que la perte du masque dur en TiN après la gravure complète des contacts est plus importante dans le cas d'une ouverture de l'OPL en chimie COS/O₂ (5 %) où elle est estimée à 38 %. Sachant que cette perte était de 10 % après l'étape de gravure de l'OPL en chimie COS/O₂ (5 %), ces résultats montrent que les étapes de transfert des contacts en plasmas fluorocarbonés induisent une consommation importante du masque dur de l'ordre de 28 %. Avec une ouverture de l'OPL en chimie COS/O₂ (17 %) ou en chimie N₂/H₂, la consommation après la gravure complète des contacts est réduite à respectivement 21 % et 20 % alors qu'elle était respectivement de 6 % et 2 % avant ME. La consommation du TiN pendant le ME n'est alors pour ces procédés que de 15 à 18 % (contre 28 % pour une ouverture de l'OPL en COS/O₂ (5 %)). Ces résultats montrent :

- que le titane est plus fortement consommé pendant la gravure des contacts dans le cas d'une ouverture de l'OPL en chimie COS/O₂ (5 %), ce qui est cohérent avec la présence importante de dépôts à base de titane dans les contacts sous forme de voiles.
- que la consommation du TiN pendant l'étape d'ouverture de l'OPL favorise une consommation supplémentaire du TiN pendant l'étape de ME.
- que la consommation du masque dur en TiN après la gravure des contacts est quasi identique entre une ouverture de l'OPL en chimie COS/O₂ (17 %) et N₂/H₂.

En accord avec la littérature, on peut suggérer que le titane est consommé par les chimies fluorocarbonées en formant des composés de type TiF_x qui se redéposent sur les surfaces des contacts [M.DarB2007]. Plus la quantité de TiN pulvérisé est importante, plus la quantité d'éléments TiF_x, pouvant se déposer sur les flancs des motifs est grande. Cela peut conduire à des profils en pente et éventuellement à la croissance de voiles. Ces espèces TiF_x peuvent être oxydées en espèces TiO_xF_y pendant le procédé ou lors de la remise à l'air [F.Fra1992].

Nos résultats montrent donc que la distorsion de profil est obtenue pour la condition pour laquelle le TiN est très fortement pulvérisé. Ces résultats n'expliquent cependant pas la différence de dépôt TiO_xF_y observés au second ordre entre les procédés de gravure avec une ouverture de l'OPL en chimie COS/O₂ (17 %) et N₂/H₂, qui pourrait s'expliquer par l'impact des parois du réacteur qui sera discuté par la suite dans la section D.2.

Plusieurs mécanismes peuvent être à l'origine des différences de consommation du TiN. Nous listons ici ces mécanismes, que nous discuterons par la suite :

- un impact de la présence de soufre dans le plasma.
- un impact de la forme du masque de TiN sur le taux de pulvérisation du TiN.

b) Rôle du soufre dans la pulvérisation du TiN

Nous avons vu au travers des analyses XPS réalisées sur le TiN que l'exposition à des plasmas de COS/O₂ entraîne une présence d'éléments soufrés principalement sous la forme d'acide sulfurique en surface du TiN. Les acides sont connus pour entraîner une corrosion des métaux et sont susceptibles de favoriser une gravure du TiN [S.Chy1993, C.Agu1997]. D'autres études sur la gravure du TiN montrent que les plasmas de SF₆ sont plus efficaces pour graver le TiN que des plasmas fluorocarbonés [M.DarB2007]. Ainsi, on peut supposer une interaction entre les éléments soufrés présents en surface du TiN et les

éléments fluorés issus des plasmas fluorocarbonés, pour former localement des éléments SF_x capables de former des éléments volatiles TiF_4 .

Pour vérifier si la présence d'éléments soufrés est à l'origine du phénomène de pulvérisation et de distorsion de profils, nous avons réalisé une gravure avec une ouverture de l'OPL réalisée en plasma d' O_2 pur. Par conséquent, si le soufre est responsable de la pulvérisation du TiN, ce type de gravure ne devrait pas entraîner une importante consommation du TiN et d'importants dépôts à base de titane dans les trous de contact après le procédé complet de gravure des contacts.

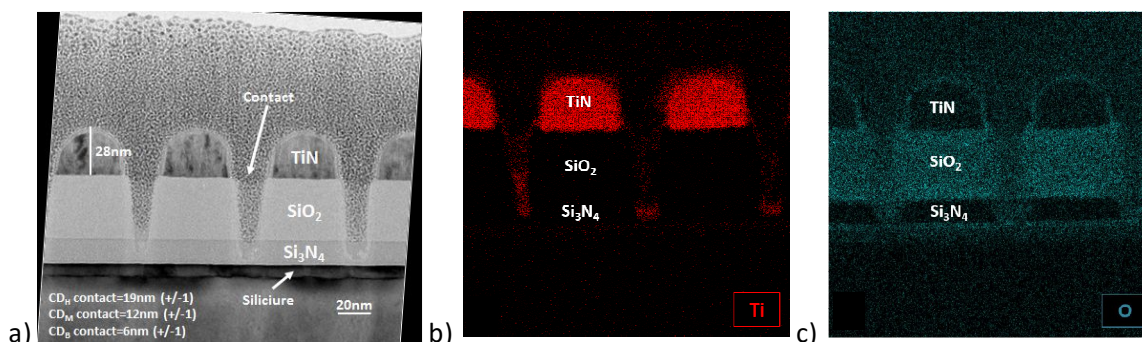


Figure IV-23 : Observations a) TEM et EDX pour les éléments b) titane c) oxygène après la gravure de contact pour une gravure de l'OPL en chimie O_2 pur avec un « over etch court » identique au procédé COS/ O_2 (17 %)

Les observations TEM et EDX réalisées après la gravure complète des contacts pour une ouverture en oxygène montrent (cf. figure IV-23) :

- Une forte consommation du masque dur de TiN avec une consommation du masque dur de TiN d'environ 25 % (17 nm de consommation en épaisseur) durant la gravure
- Des profils de contacts fortement obliques caractérisés par un faible CD au bas des contacts de l'ordre de 6 nm et un arrêt de la gravure dans la couche d'arrêt de Si_3N_4
- La présence conséquente de dépôts à base de titane oxydé au fonds des trous de contacts et sur les flancs des trous de contacts

Ces résultats montrent que la gravure des contacts avec une ouverture de l'OPL réalisée en plasma d'oxygène conduit à un phénomène important de pulvérisation du masque dur de TiN et à des profils proches de ceux obtenus pour une ouverture de l'OPL en COS/ O_2 (5 %). **Par conséquent, cette expérience démontre que le soufre présent à la surface du TiN n'est pas à l'origine du phénomène de pulvérisation observé pour les gravures de contacts avec une ouverture de l'OPL en plasma COS/ O_2 (5 %).**

c) Impact du profil du masque sur la pulvérisation du TiN

Nous avons vu dans l'état de l'art que la formation de facette sur les flancs du masque pouvait favoriser sa pulvérisation par des effets de pointes ou par un angle d'impact avec les ions favorisant une pulvérisation [M.DarB2007, D.Fua2003]. Ainsi, des facettes initiées sur les flancs du masque dur en TiN par l'étape de gravure de l'OPL en chimie COS/ O_2 peuvent favoriser la pulvérisation du masque dur en TiN pendant le ME.

Pour vérifier si la formation de facettes dans le masque dur en TiN est à l'origine des distorsions de profil observées après la gravure des contacts pour une ouverture de l'OPL en COS/O₂ (5 %), nous avons réalisé une gravure des contacts avec une ouverture de l'OPL en chimie N₂/H₂ pour laquelle nous n'observons pas habituellement de distorsion de profils. Cependant, l'étape de dépôt de l'OPL a été précédée dans ce cas d'une étape de gravure en plasma d'argon à fort caractère physique afin d'arrondir le profil du masque en TiN et de reproduire un profil de TiN proche de celui observé après l'exposition au procédé COS/O₂ (5 %). La figure IV-24 montre des observations SEM en vue en coupe réalisées après chaque étape de cette expérience.

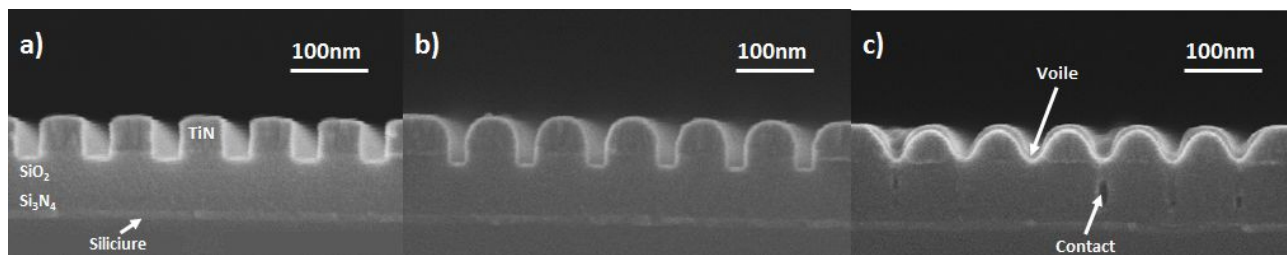


Figure IV-24 : Observations SEM en vue de coupe après successivement a) le procédé de gravure des lignes du masques dur en TiN b) l'exposition à un plasma d'argon de 30 s c) la gravure des contacts pour une ouverture de l'OPL en chimie N₂/H₂

On peut voir figure IV-24 que le masque dur en TiN a des profils droits et quasiment non facettés après l'étape de réalisation du masque dur en TiN. Après l'exposition au plasma d'argon de 30 s, on observe que le masque dur en TiN a une forme arrondie avec des facettes importantes. Le SiO₂ a été partiellement pulvérisé pendant cette étape. Après la gravure complète des contacts avec une ouverture de l'OPL en plasma de N₂/H₂, on observe une présence de voiles significative avec des contacts totalement obturés. **Ces résultats montrent que la présence de facette dans le masque dur en TiN favorise le phénomène de pulvérisation durant la gravure des contacts et conduit à la formation de voiles.**

d) Modèle expliquant la distorsion de profil

A partir des résultats précédents, nous proposons un mécanisme expliquant la formation des voiles et les distorsions de profils durant la gravure des contacts pour une ouverture de l'OPL en chimie COS/O₂(5 %) :

- Durant la surgravure de l'étape de gravure de l'OPL, le TiN est exposé au plasma COS/O₂ (5 %) qui facette le masque dur en TiN à travers un phénomène de pulvérisation du masque dur sous l'effet du bombardement ionique (étapes 1 et 2 sur la figure IV-25).
- Durant l'étape d'ouverture du SiO₂ en plasma de CF₄/C₄F₈, l'interaction entre la surface du TiN et les espèces chargées et neutres générées dans le plasma fluorocarboné forme des produits de pulvérisation sous la forme d'éléments TiF_x, peu volatils, qui peuvent se redéposer sur le flanc opposé du contact (étape 3 sur la figure IV-25). La présence de facettes implique que les ions ont un angle d'incidence non normal à la surface de TiN. Cela entraîne une vitesse de gravure du TiN plus important, favorisant l'éjection d'éléments TiF_x formés en surface du TiN, ou d'éléments Ti. [M.DarB2007]

- Au cours de la gravure des contacts, la quantité de produits de gravure TiF_x déposés sur les flancs de contacts augmente jusqu'à se rejoindre pour former des voiles, qui peuvent alors recouvrir ou remplir le contact (étape 4 sur la figure IV-25).

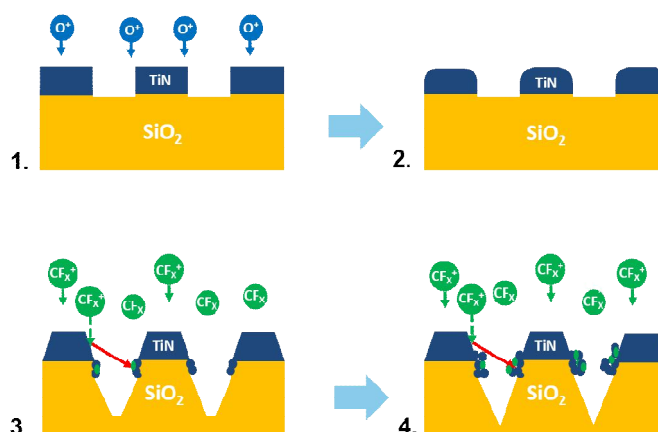


Figure IV-25 : Proposition d'un mécanisme de formation des voiles dans les procédés de gravure de contact avec une ouverture de l'OPL en chimie COS/O₂ (5 %)

Lorsque le procédé d'ouverture de l'OPL est réalisé avec un plasma N_2/H_2 ou avec un plasma en COS/O₂ (17 %), le profil du masque est peu dégradé, ce qui inhibe l'étape 1 de ce mécanisme. De même, une réduction du temps de surgravure pendant l'ouverture de l'OPL en COS/O₂ (5 %) réduit le facetage du masque et limite cette première étape (cf. Chapitre IV.B.3, p121).

On ne peut pas préciser dans ce mécanisme si les éléments à base de titane issus du masque en TiN se redéposent directement sur les flancs des trous des contacts ou se déplacent dans le plasma pour interagir avec les éléments de la phase gazeuse pour revenir se redéposer sur les flancs des trous de contacts. *M.Darnon*, dans ces travaux de thèse sur la gravure des diélectriques en présence d'un masque dur en TiN , suggère que ces deux mécanismes peuvent être à l'origine des dépôts à base de TiF_x sur les flancs des diélectriques [M.DarB2007].

Notons que les voiles peuvent également se former lors de la remise à l'air, comme nous le verrons dans le chapitre suivant. Néanmoins, le modèle présenté ci-dessus explique la présence d'espèces TiF_x sur les flancs des motifs qui peuvent servir de précurseurs pour la croissance des voiles.

Dans cette section, nous avons vu dans un premier temps que le procédé de gravure en plasma COS/O_2 (5 %) se caractérisait par une importante consommation du masque dur en TiN, principalement réalisée durant les étapes de gravure des couches SiO_2 et Si_3N_4 en plasma fluorocarbonés. Cette consommation est favorisée par un profil de masque TiN facetté après l'ouverture de l'OPL. Nous avons montré que l'importante consommation du masque dur en TiN durant les étapes de gravure en plasmas fluorocarbonés entraîne une formation de voiles à base de titane au dessus des contacts à travers un phénomène de redépôt d'éléments titane pulvérisés.

Ces observations nous ont permis de proposer un mécanisme de formation des voiles de TiO_xF_y au dessus des contacts. Ainsi, nous proposons que la formation de facettes sur les flancs du masque dur de TiN se réalise à travers un phénomène de pulvérisation durant l'étape de gravure de l'OPL qui favorise la gravure du TiN pendant les étapes de transfert des motifs des contacts en plasmas fluorocarbonés. En effet, sous l'effet du bombardement ionique et des radicaux fluorés, des éléments TiF_x ou Ti sont pulvérisés en surface du TiN et viennent se redéposer sur les flancs opposés. Ce mécanisme de pulvérisation et de redépôt se poursuit durant la gravure des contacts et les dépôts formés sur chacun des flancs des contacts se rejoignent pour former un voile.

2. Influence de l'état des parois sur la gravure des contacts

Nous avons vu que la formation de dépôts à base de titane sur les flancs des contacts était à l'origine de la dégradation des profils des contacts, observée pour un procédé de gravure des contacts avec une ouverture de l'OPL en chimie COS/O_2 . Cependant nous avons montré que la pulvérisation du masque dur en TiN initiée par les procédés de gravure des contacts avec une ouverture de l'OPL en chimie COS/O_2 (17 %) et N_2/H_2 était quasi identique. Le phénomène de pulvérisation du masque dur durant la gravure des contacts en chimie fluorocarbonée ne peut donc pas être à l'origine de l'excès de dépôt TiO_xF_y constaté pour le procédé avec une ouverture de l'OPL en COS/O_2 (17 %).

Par ailleurs, nous avons vu une variation de la composition de la phase gazeuse en début de l'étape de gravure du SiO_2 en plasma $\text{CF}_4/\text{C}_4\text{F}_8$ selon que l'ouverture de l'OPL est effectuée en chimie COS/O_2 ou N_2/H_2 . Des études rapportent des cas de modifications de la composition de la phase gazeuse par une variation de la proportion de contaminant métallique sur les parois des réacteurs de gravure [A.Sri2013].

Ainsi nous émettons l'hypothèse qu'un état de parois différent entre ces deux procédés de gravure pourrait en partie expliquer les différences observées après la gravure des contacts. Dans cette section, nous allons tout d'abord vérifier cette hypothèse puis nous discuterons les mécanismes en jeu.

a) Mise en évidence de l'effet des parois sur la gravure des contacts

Pour mettre en évidence le rôle des parois du réacteur sur les différences entre l'ouverture de l'OPL en COS/O_2 (17 %) ou en N_2/H_2 , nous avons effectué deux expériences complémentaires. Dans un cas, le ME est réalisé sur une plaque dont l'OPL a été ouvert avec un plasma COS/O_2 (17 %), mais dans un réacteur conditionné par un procédé N_2/H_2 . Dans l'autre cas, le ME est réalisé sur une plaque dont l'OPL a été ouvert avec un plasma N_2/H_2 , mais dans un réacteur conditionné par un procédé COS/O_2 (17%).

Le détail du procédé est illustré figure IV-26. Les termes A et B représentent les procédés d'ouverture OPL en COS/O₂ (17 %) ou en N₂/H₂. L'enchaînement de procédé est le suivant.

- La chambre de gravure est nettoyée avec la procédure standard (plasma O₂) ([cf. chapitre II-B-1](#)).
- On réalise la gravure de la couche de SiARC et de l'OPL avec le procédé A sur notre plaque d'essai comportant l'ensemble de l'empilement du contact.
- La plaque d'essai est retirée et stockée sous vide dans la chambre de transfert.
- La chambre de gravure est nettoyée avec la procédure standard (plasma O₂).
- On réalise un conditionnement de la chambre de gravure en gravant le SiARC et l'OPL avec le procédé B sur une plaque de conditionnement identique à notre plaque d'essai.
- On retire la plaque de conditionnement et on replace la plaque d'essai dans la chambre de gravure conditionnée par le procédé B.
- On réalise la gravure des contacts dans la couche de SiO₂ et de Si₃N₄ ainsi que le retrait de l'OPL (strip) de la plaque d'essai.
- On observe par TEM en coupe de résultat de la gravure.

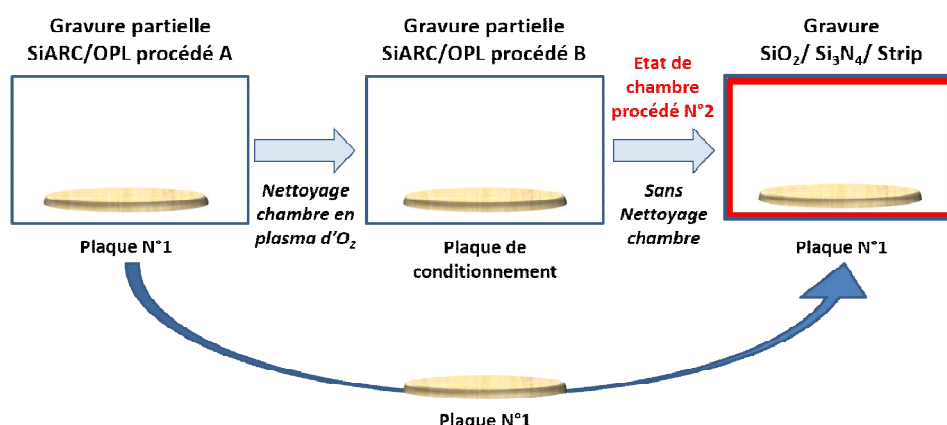


Figure IV-26 : Représentation de l'expérience réalisée pour déterminer l'influence de l'état des parois durant la gravure des contacts

Dans l'expérience N°1, le procédé A correspond au procédé de gravure de l'OPL en plasma de COS/O₂ (17%) et le procédé B correspond au procédé de gravure de l'OPL en plasma de N₂/H₂. Dans ce cas, l'état des parois avant la gravure de la couche SiO₂ correspond à celui du procédé de gravure avec une ouverture de l'OPL en N₂/H₂. Inversement dans l'expérience N°2, le procédé A correspond au procédé de gravure de l'OPL en plasma de N₂/H₂ et le procédé B correspond à celui du procédé de gravure avec une ouverture de l'OPL en COS/O₂ (17 %). Dans ce cas, l'état de parois avant la gravure de la couche SiO₂ correspond à celui du procédé de gravure avec une ouverture de l'OPL en COS/O₂ (17 %).

Dans cette étude, les paramètres plasmas des procédés d'ouverture de l'OPL en chimie COS/O₂ (17 %) et N₂/H₂ correspondent à ceux utilisés auparavant et décrits au chapitre III.1. Des observations TEM et des analyses EDX sont réalisées après ces expériences et présentées respectivement sur les figures IV-27 et IV-28.

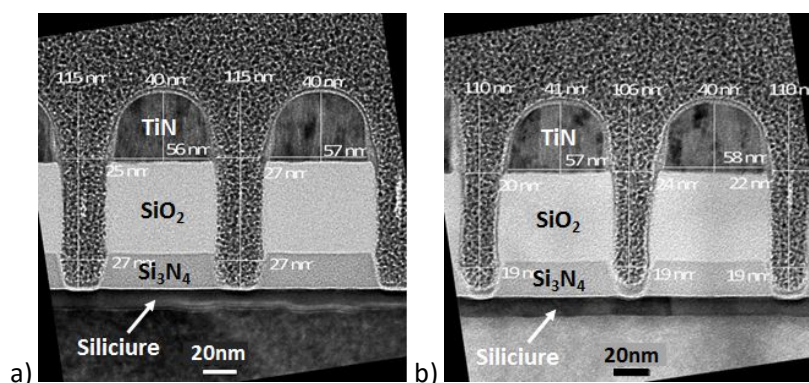


Figure IV-27 : Observations TEM après la gravure complète des contacts pour a) l'expérience N°1 b) l'expérience N°2

Les observations TEM des profils des trous de contacts obtenues par l'expérience N°1 montrent des profils quasiment droits dans la couche de SiO_2 avec une absence de dépôts sur les flancs des trous de contact (cf. figure IV-27-a). Les contacts présentent une largeur à leur sommet d'environ 27 nm. Ces observations des profils des contacts après l'expérience N°1 montrent des profils de gravure similaires à ceux généralement obtenus avec une gravure de l'OPL en chimie N_2/H_2 , alors que dans ce cas l'ouverture de l'OPL a été effectuée par un plasma COS/O_2 (17 %). Dans le cas de l'expérience N°2, les observations TEM montrent des profils de trous de contacts plus proches de ceux généralement obtenus avec une ouverture de l'OPL en plasma COS/O_2 (17 %) avec des profils d'une largeur mesurée d'environ 20 nm et la présence d'un dépôt continu sur les flancs des contacts, alors que l'ouverture de l'OPL a été effectuée par un plasma N_2/H_2 (cf. figure IV-27-b).

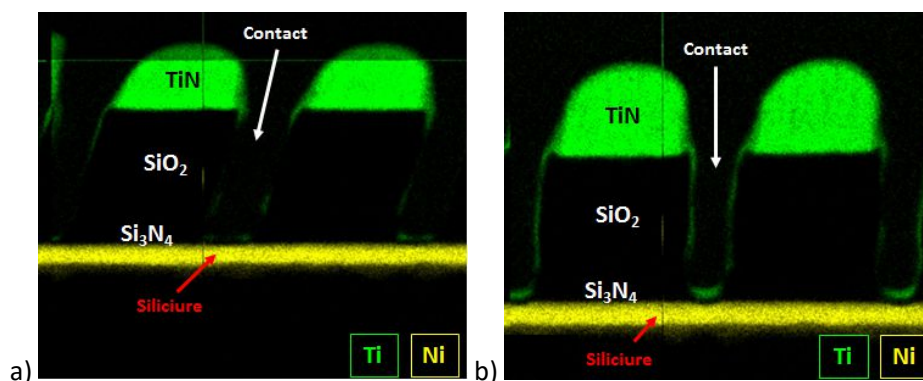


Figure IV-28 : Observations EDX pour les éléments chimiques de titane (vert) et nickel (jaune) après la gravure complète des contacts pour a) l'expérience N°1 b) l'expérience N°2

Les analyses EDX réalisées après l'expérience N°1 et N°2 confirment ces résultats (cf. figure IV-28). En effet, elles montrent pour l'expérience N°1 une faible présence de titane sur les flancs des contacts. Au contraire dans le cas de l'expérience N°2, ces analyses montrent un dépôt continu et important à base de titane sur les flancs et le fond des profils de contacts.

A travers ces expériences, nous avons montré que l'état des parois au début de l'étape de gravure du SiO_2 a un fort impact sur la proportion de dépôt en éléments titane générée sur les flancs des contacts et par conséquent sur les profils des contacts obtenus durant les étapes de transfert des motifs de contact.

Ces résultats suggèrent que le procédé d'ouverture de l'OPL en chimie COS/O_2 (17 %) génère une contamination plus importante à base de titane sur les parois de la chambre de gravure qui conduit à une émission de titane issue des parois de la chambre par une interaction avec les chimies fluorocarbonées de l'étape suivante de gravure du SiO_2 .

b) Discussion sur la contamination en titane issue des parois.

Dans cette étude, nous avons mis en évidence que l'état des parois de la chambre de gravure, généré par l'étape d'ouverture de l'OPL, joue un rôle important sur la suite du procédé de gravure des contacts. De nombreuses études ont montré que la nature chimique des éléments déposés sur les parois conditionne les procédés de gravure par plasma à travers une modification de la concentration des espèces dans la phase gazeuse, car elle impacte la probabilité de recombinaison des espèces neutres sur les parois [A.Leg2005, G.Cun2007, D.Dic2010]. Dans notre cas, nous avons vu que l'effet de l'état des parois sur la gravure des contacts peut se traduire par un dépôt plus important d'éléments TiO_xF_y sur les flancs des trous de contacts. Les résultats obtenus suggèrent que le procédé de gravure de l'OPL en chimie COS/O_2 génère une contamination plus importante en titane sur les parois de la chambre, qui, dans la suite du procédé, conduit à une émission de produits TiF_x peu volatils issus des parois, qui se redéposent sur les flancs des contacts. Dans cette section nous allons discuter :

- de l'origine de la contamination en titane sur les parois de la chambre de gravure
- de la proportion plus importante de titane généré durant l'étape de gravure de l'OPL en chimie COS/O_2 par rapport à une chimie en N_2/H_2
- des mécanismes sous-jacents de l'interaction entre les éléments présents sur les parois et les plasmas fluorocarbonés utilisés pour les étapes de gravure du SiO_2 conduisant à l'émission d'éléments titane dans la phase gazeuse qui se redéposent sur les flancs des trous de contact.

La contamination des parois des chambres de gravure par des éléments métalliques est une problématique de plus en plus récurrente en microélectronique avec l'incorporation de métaux dans les procédés de fabrication des transistors (High-k metal gate, masque dur en TiN ou TaN , etc...). Il est connu que le retrait des contaminants métalliques sur les parois des chambres de gravure est difficile au vu de leurs propriétés chimiques [R.Ram2008, M.DarB2007, T.Chev2007]. Dans l'industrie où les plaques sont gravées successivement, la contamination des parois des chambres de gravure par le titane est susceptible de conduire à une dérive des paramètres des procédés de gravure tels que la vitesse de gravure et des CD des motifs gravés. En effet, Iwakoshi et al. montrent que le CD des motifs gravés dépend de la proportion de titane présent sur les parois de la chambre de gravure [T.Iwa2009]. De plus, il a été montré que les produits de réaction entre le titane des parois et les chimies des procédés peuvent se redéposer sur la plaque durant les procédés et être une source de contamination sur les plaques gravées [K.Hir2014]. Dans nos procédés de gravure, nous avons vu :

- que l'étape de gravure de l'OPL consomme du masque dur en TiN à travers un phénomène de pulvérisation initié par le bombardement ionique généré dans ce type de réacteur CCP
- que le procédé de gravure en chimie de COS/O₂ (17 %) entraîne une consommation du masque dur en TiN légèrement plus importante (de l'ordre de 4 %) que le procédé de gravure de l'OPL en chimie N₂/H₂

Par conséquent, on peut supposer que la proportion d'éléments titane qui se redépose sur les parois est plus importante dans le cas d'une gravure de l'OPL réalisée en chimie COS/O₂ (17 %) qu'en chimie N₂/H₂. Par la suite, le titane présent sur les parois après la gravure de l'OPL est susceptible d'interagir avec les éléments neutres fluorés CF_x formés dans la phase gazeuse lors de l'étape de gravure du SiO₂ en plasma de CF₄/C₄F₈. Cette interaction forme des éléments TiF_x peu volatils qui sont susceptibles de se redéposer sur les flancs de gravure des contacts.

Dans le cas d'une gravure de l'OPL en chimie oxydante, on peut supposer que l'ensemble du titane déposé sur les parois est fortement oxydé. Cette oxydation pourrait favoriser la persistance du titane sur les parois car le titane lié à l'oxygène a une énergie de liaison plus importante (4.5 eV) que sous une forme Ti ou TiF_x. En effet *R. Ramos et al.* montrent, dans le cadre d'une étude sur la gravure de grilles de transistor comprenant une couche de TiN, que la proportion de titane mesurée sur les parois est plus importante lorsque les procédés de gravure de la couche de TiN contiennent de l'oxygène, car les éléments gravés se déposent sur les parois au cours du procédé de gravure sous des formes oxydées dont le retrait est très difficile [R.Ram2008]. D'autres études, comme celle de *K. Irota et al.*, montrent aussi que la proportion de titane présent sur les parois est augmentée lorsque qu'une composante d'oxygène est présente dans les procédés de gravure du TiN et que cette présence d'oxyde de titane influe fortement sur la gravure suivante de polysilicium en plasmas fluorocarbonés [K.Hir2014]. En effet, ils montrent que ces éléments TiO_x recouvrent l'électrode supérieure du réacteur de gravure en silicium et bloquent la consommation de cette électrode par les éléments fluorés, ce qui conduit à une augmentation de la densité de fluor dans le plasma et de la vitesse de gravure du polysilicium [K.Hir2014]. Ainsi, dans le cas des plasmas de gravure de l'OPL en chimie COS/O₂, une oxydation du titane pulvérisé pourrait avoir tendance à augmenter la proportion de titane sur les parois de la chambre de gravure en fin d'étape de gravure de l'OPL. Dans le réacteur CCP utilisé dans nos procédés, l'électrode supérieure en silicium (top électrode) et les parois du réacteur sont portées à une température d'environ 150 °C pour limiter la contamination des parois. Toutefois, les éléments de titane oxydés ne sont pas volatils à ces températures et une contamination des parois par des éléments à base de titane dans nos procédés de gravure est par conséquent très probable.

La présence de titane oxydé sur les parois du réacteur de gravure peut expliquer la plus faible émission optique des éléments fluorocarbonés CF_x observée sur les spectres OES en début de l'étape d'ouverture du SiO₂ dans le cas d'une ouverture de l'OPL en plasma de COS/O₂. On peut supposer que les éléments TiO₂ interagissent avec les éléments CF_x suivant une réaction du type :



Dans la littérature, il est montré que durant les premiers instants de la gravure du Ti ou TiN en plasma fluorocarboné, l'oxygène contenu dans la couche de TiO₂ réagit avec les éléments CF_x pour former des éléments CO_x et F [Y.Kim1998]. Cette réaction explique l'absence de couche fluorocarbonée observée à la surface de ce type de matériaux dans les premiers instants de leurs gravures. Dans ce mécanisme, le

fluor formé peut réagir avec le titane environnant pour former des éléments TiF_x . D'autres études montrent que l'incorporation d'oxygène à faible concentration dans des plasmas fluorocarbonés favorise la gravure de matériaux à base de titane en augmentant la densité d'éléments fluor dans le plasma à travers une réaction entre l'oxygène et les éléments CF_x . Ces éléments fluor initient la gravure des matériaux à base de titane par la formation de produits TiF_4 relativement volatils à 60 °C [F.Frac1995]. Ainsi, un autre mécanisme supposerait que des éléments d'oxygène sur les parois du réacteur sous la forme d'éléments TiO_x peuvent être pulvérisés vers la phase gazeuse pour interagir avec des éléments CF_x formant des éléments CO_x et des éléments fluor. Ces derniers réagissent par la suite avec les éléments titane sur les parois pour former des éléments TiF_x peu volatils. Toutefois ce mécanisme peut être aussi décrit par la réaction précédemment citée.

Suivant cette réaction, des éléments TiF_x sont produits et peuvent retourner dans la phase gazeuse et se redéposer sur les flancs des contacts au cours de la gravure. Notons que la température de la plaque est de 60 °C pendant le procédé. Par conséquent, les composés TiF_4 , volatils à la température de la top électrode et des parois (150 °C), se déposent préférentiellement sur la plaque à 60 °C, qui joue alors le rôle de piège à froid.

Ce mécanisme permet d'expliquer la présence plus importante de titane sur les flancs des contacts observée après la gravure des contacts pour une ouverture de l'OPL en plasma de COS/O_2 (17 %). Les spectres OES de l'étape d'ouverture du SiO_2 pour l'expérience N°2 discutée dans la section précédente permettent de vérifier ce mécanisme. En effet dans le cas de l'expérience N°2, une ouverture de l'OPL en chimie de N_2/H_2 est réalisée sur la plaque mais l'étape d'ouverture du SiO_2 est réalisée avec un état de parois conditionné par une ouverture de l'OPL en COS/O_2 (17 %). Suivant le mécanisme proposé, on devrait observer dans le cas de cette expérience une émission optique des éléments CF_x en début d'étape de l'ouverture du SiO_2 similaire à celle observée pour une gravure du SiO_2 avec ouverture de l'OPL en COS/O_2 , et moins importante que celle observée avec une gravure du SiO_2 avec ouverture de l'OPL en N_2/H_2 .

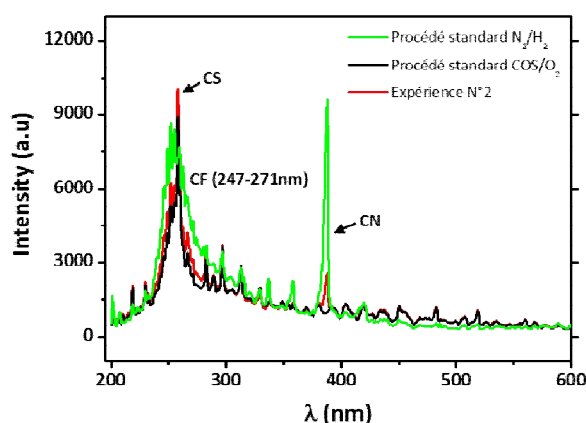


Figure IV-29 : Spectres OES à un temps de 1 s de l'étape d'ouverture de la couche SiO_2 réalisée en chimie CF_4/C_4F_8 pour une ouverture de l'OPL en chimie N_2/H_2 (vert), en chimie COS/O_2 (17 %) (noir) et pour l'expérience N°2 (rouge)

La figure IV-29 présente les spectres OES obtenues à un temps de 1 s de la gravure de l'étape d'ouverture du SiO_2 pour l'expérience N°2 et pour les procédés classiques avec une ouverture de l'OPL en chimie N_2/H_2 et COS/O_2 (17 %). On vérifie que les spectres OES pour le procédé classique en chimie COS/O_2 (17 %) et l'expérience N°2 sont quasiment identiques en intensité dans la zone associée à l'émission des éléments CF_2 , ce qui confirme le rôle des parois sur la variation de l'émission optique. Dans le cas de l'expérience N°2, une faible émission associée aux éléments CN (388 nm) est également observée, qu'on attribue à la désorption d'éléments CN présents sur la plaque à graver. On observe que l'intensité émise des éléments CF_2 et CN pour l'expérience N°2 est plus faible que celle observée sur le spectre OES pour le procédé classique en chimie N_2/H_2 .

Ces résultats montrent que l'état de parois généré par l'étape de gravure de l'OPL en chimie COS/O_2 (17 %) avant l'étape d'ouverture du SiO_2 entraîne inévitablement une diminution des éléments CF_x présents dans la phase gazeuse et suggèrent que les éléments fluorocarbonés interagissent avec des éléments TiO_x présents sur les parois au début de l'étape de gravure du SiO_2 .

Pour déterminer exactement les mécanismes d'interactions entre les parois et les plasmas, une caractérisation chimique des parois doit être réalisée après les étapes de gravure de l'OPL et d'ouverture du SiO_2 dans le cas des deux procédés étudiés. Ce type d'étude n'est malheureusement pas réalisable dans le réacteur industriel que nous avons utilisé.

Dans cette partie, nous avons montré tout d'abord à travers deux expériences originales que l'état des parois de la chambre de gravure après l'étape d'ouverture de l'OPL en chimie COS/O_2 (17 %) participait à l'origine de l'excès de dépôts de titane constaté sur les flancs des contacts après gravure. Ainsi, ces expériences suggèrent que l'étape de gravure de l'OPL en plasma COS/O_2 (17 %) génère une contamination plus importante en titane sur les parois ou favorise l'éjection de titane des parois pendant les étapes suivantes de gravure en plasmas fluorocarbonés.

Par la suite, nous avons proposé que, pendant les premières secondes de l'étape d'ouverture du SiO_2 , les éléments CF_x du plasma fluorocarboné et le titane présent sur les parois, probablement sous une forme oxydée, interagissent. Cette interaction entraîne la formation d'éléments TiF_x qui peuvent se redéposer sur la surface de la plaque. Ainsi, l'excès de dépôts TiO_xF_y constaté après gravure des contacts pour une ouverture de l'OPL en plasma COS/O_2 (17 %) par rapport à un plasma N_2/H_2 peut être due à deux phénomènes tels que:

- **une pulvérisation plus importante du masque dur en TiN durant l'étape d'ouverture de l'OPL en plasma COS/O_2 (17 %) qui se redépose partiellement sur les parois du réacteur**
- **l'oxydation du titane pulvérisé vers les parois sous la forme d'éléments TiO_x , dont le retrait est plus difficile sous l'action seul du bombardement ionique mais qui interagit à travers la présence de l'oxygène avec les éléments fluorocarbonés pour former des éléments TiF_x**

E. Conclusion & perspectives de la gravure des contacts

Dans ce chapitre consacré à l'étude du transfert des motifs dans l'empilement de contacts pour les procédés de gravures des contacts en double patterning, nous avons étudié l'effet de l'étape d'ouverture de l'OPL sur la gravure des contacts. Dans cette optique, nous avons évalué le transfert des motifs de contacts pour les procédés de gravure de l'OPL en chimie COS/O₂ et N₂/H₂ étudiés au chapitre III. Nous avons montré que les procédés de gravure des contacts étaient conditionnés par l'interaction entre les plasmas de gravure de l'étape d'OPL et le masque dur en TiN et que cette interaction avait une influence sur les étapes de gravure suivantes en plasmas fluorocarbonés.

Le procédé de gravure de l'OPL en plasma COS/O₂ (5 %) conduit à la présence de voiles de TiO_xF_y au-dessus et dans les contacts. Ces voiles génèrent des profils de contacts fortement obliques et quasiment un arrêt de gravure dans la couche de Si₃N₄. Cette formation de voiles d'éléments TiO_xF_y est corrélée à l'importante consommation du masque dur en TiN observée durant les étapes de transfert de motifs des contacts en plasma fluorocarbonés. Nous avons proposé un mécanisme de formation des voiles de TiO_xF_y au-dessus des contacts : ces voiles d'éléments TiO_xF_y proviennent de la pulvérisation d'éléments TiF_x et Ti, peu volatils, eux même issus de l'interaction entre les ions et les radicaux générés dans les plasmas fluorocarbonés et le masque dur en TiN qui se redéposent sur les flancs de gravure. Au final, ces produits de gravures TiF_x déposés sur les flancs se rejoignent durant le procédé de gravure. Nous avons également montré que la consommation du masque dur en TiN durant la gravure des contacts était favorisée par la formation de facettes durant l'étape de gravure de l'OPL. Cette formation de facettes est due à la forte interaction entre le plasma COS/O₂ (5 %) et le TiN qui se traduit par une pulvérisation des flancs comme il a été montré au chapitre III. Dans ce sens, nous avons montré qu'une réduction du temps de sur-gravure durant l'étape d'OPL en plasma COS/O₂ (5 %) permettait de réduire la formation des voiles de TiO_xF_y au-dessus des contacts.

De la même manière, nous avons vu que le rapport de COS/O₂ est un paramètre déterminant dans l'amélioration des profils des contacts et la réduction de la formation de voiles de TiO_xF_y. Ainsi, pour un faible rapport, on observe une forte pulvérisation du masque dur en TiN et un phénomène de formation de voiles de TiO_xF_y conduisant à des profils fortement obliques. Toutefois, pour un rapport de COS/O₂ plus important, il est possible d'éviter la formation de voiles et d'obtenir des flancs faiblement pentus avec toutefois une importante réduction de CD dans la couche de Si₃N₄. Cette amélioration est attribuée à une plus faible consommation du masque dur en TiN due probablement au plus faible facettagage du masque dur en TiN durant l'étape de l'OPL. Au chapitre précédent nous avons attribué ce plus faible facettagage à une baisse du temps de sur gravure de l'étape de gravure de l'OPL ou une meilleure protection du masque par des espèces du type CS qui peuvent s'accumuler à la surface de TiN.

Une optimisation de la chimie COS/O₂ permet d'obtenir des profils de contacts plus adaptés aux spécificités en termes de profils et de CD des contacts. Toutefois, nous avons montré que le procédé de gravure avec une ouverture de l'OPL en plasma COS/O₂ (17 %) forme des dépôts d'éléments TiO_xF_y sur l'ensemble des flancs et au bas des profils de contact durant les étapes de gravure en plasmas

fluorocarbonés qui conduit à un rétrécissement du CD des contacts par rapport au CD visé et à des contacts faiblement obliques.

Au contraire, nous avons vu que la gravure des contacts avec une ouverture de l'OPL en plasma de N_2/H_2 permet d'obtenir des profils de contacts quasiment droits avec des CD proches de la valeur visée. De plus, ce procédé entraîne un faible phénomène de redépôt d'éléments TiO_xF_y sur le haut des flancs des profils des contacts.

Nous avons montré que l'état des parois généré durant l'étape d'ouverture de l'OPL a une forte influence sur les étapes de transfert des contacts. En effet, après une ouverture de l'OPL en plasma de COS/O_2 (17 %), les parois du réacteur sont supposées fortement contaminées par du titane oxydé. L'éjection de titane des parois pendant les étapes suivantes de gravure en plasmas fluorocarbonés est favorisée par l'oxydation au préalable du titane. En effet, nous avons vu que ce procédé entraîne une éjection d'éléments TiF_x plus importante depuis les parois du réacteur dès les premiers instants de l'étape de l'ouverture du SiO_2 . Cette éjection plus importante se traduit par une diminution de la densité en espèces CF_x dans la phase gazeuse. Par la suite, ces éléments TiF_x peuvent se redéposer sur les flancs du masque dur en TiN et des contacts.

La présence plus importante de titane sur les parois après une gravure de l'OPL en chimie COS/O_2 (17 %) par rapport à une gravure de l'OPL en chimie N_2/H_2 peut être due à :

- une pulvérisation plus importante du masque dur de TiN durant l'étape d'ouverture de l'OPL en plasma COS/O_2 (17 %), qui se redépose partiellement sur les parois du réacteur, ce qui a été démontré au chapitre III
- l'oxydation du titane pulvérisé vers les parois sous la forme d'éléments TiO_x , dont le retrait est plus difficile sous l'action seule du bombardement ionique, mais qui interagit à travers la présence de l'oxygène avec les éléments fluorocarbonés pour former des éléments TiF_x

Finalement, le procédé de gravure des contacts avec une ouverture de l'OPL en chimie N_2/H_2 semble le plus adapté dans le cadre d'un double patterning : il conduit à une faible consommation du masque dur en TiN, un bon contrôle des dimensions, des profils verticaux et à une faible contamination métallique issue des parois du réacteur.

Au cours de ce chapitre, nous avons montré que la réalisation des contacts en présence d'un masque dur en TiN entraînait de nouvelles problématiques. Ainsi le masque dur en TiN peut être une source importante de résidus métalliques sur la plaque ou de contamination métallique sur les parois du réacteur au cours du procédé de gravure de contacts. Nous avons montré que l'état des parois a un rôle crucial dans le contrôle des procédés de gravures. Cette problématique risque de prendre de plus en plus d'importance dans l'avenir avec la réduction de la taille des motifs et l'utilisation de plus en plus courante de masques métalliques.

Dans le cadre du développement de la gravure des contacts, il serait intéressant de mener une étude sur l'impact du paramètre de DC superposition. Une étude fondamentale et indépendante sur son rôle dans les procédés de gravure reste nécessaire pour pouvoir bénéficier au maximum des avantages de cette technologie et permettre au final d'optimiser les profils des contacts. Egalement pour améliorer les profils des contacts, une étude sur l'effet de la nature du masque métallique (Ti, TiO_2 , ...) sur la gravure des contacts serait intéressante. Il permettrait d'évaluer si ces matériaux sont plus adaptés aux procédés

de gravure des contacts. Finalement, il serait intéressant d'évaluer l'effet de la forme du motif sur la gravure du SiO_2 . Des effets d'asymétrie du masque ont été observés au cours de cette étude et une étude plus approfondie sur l'effet géométrique de cette asymétrie serait très intéressante pour anticiper leur impact pour des dimensions de motifs encore plus petites.

Bibliographie du chapitre IV

- [H.Abe2008] H. Abe, M. Yoneda and N. Fujiwara, "Developments of Plasma Etching Technology for Fabricating Semiconductor Devices," *Jpn. J. Appl. Phys.* 47, 1435 (2008).
<http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.47.1435>
- [A.Agu1998] A. C. Agudelo et al., "Corrosion resistance of titanium nitride and mixed titanium/titanium nitride coatings on iron in humid SO₂-containing atmospheres," *J. Vac. Sci. Technol. A*, 15, 3163 (1997).
<http://scitation.aip.org/content/avs/journal/jvsta/15/6/10.1116/1.580862>
- [F.Bai2008] F. Bailly, "Limites imposées par les procédés de gravure plasma lors de la réalisation d'une structure double damascène : rugosité en fond de ligne des diélectriques poreux et intégration des barrières auto-positionnées," *Thèse de doctorat en Sciences des matériaux à l'Université de Nantes*, (2008). <http://www.theses.fr/2008NANT2126>
- [M.Bak2013] M. R. Baklanov et al., "Plasma processing of low-k dielectrics," *J. Appl. Phys.* 113, 041101 (2013). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4765297>
- [T.Chev2007] T. Chevolleau et al., "Analyses of chamber wall coatings during the patterning of ultralow-k materials with a metal hard mask: Consequences on cleaning strategies," *J. Vac. Sci. Technol. B*, 25, 886 (2007). <http://dx.doi.org/10.1116/1.2738482>
- [S.Chy1993] S. D. Chyou, H. C. Shih and T. T. Chen, "On the Corrosion Characterization of Titanium Nitride in Sulfuric Acid Solution," *Corrosion Science*. 35, 1-4, p 337-347 (1993).
[http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90165-D](http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X(93)90165-D)
- [J.Cob1989] J. W. Coburn and H. F. Winters, "Conductance considerations in the reactive ion etching of high aspect ratio features," *Appl. Phys. Lett.* 55, 2730 (1989). <http://dx.doi.org/10.1063/1.101937>
- [G.Cun2007] G. Cunge, N. Sadeghi and R. Ramos, "Influence of the reactor wall composition on radicals' densities and total pressure in Cl₂ inductively coupled plasmas: II. During silicon etching," *J. Appl. Phys.* 102, 093305 (2007). <http://dx.doi.org/10.1063/1.2803881>
- [M.DarA2007] M. Darnon et al., "Undulation of sub-100 nm porous dielectric structures : A mechanical analysis," *Appl. Phys. Lett.* 91, 194103 (2007). <http://dx.doi.org/10.1063/1.2805774>
- [M.DarB2007] M. Darnon, "Les Procédés par Plasmas Impliqués dans l'Intégration des Matériaux SiOCH Poreux pour les Interconnexions en Microélectronique," *Thèse de doctorat de l'Université de Grenoble*, (2007). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00181477/document>
- [M.Dar2010] M. Darnon et al., "Patterning of porous SiOCH using an organic mask : Comparison with a metallic masking strategy," *J. Vac. Sci. Technol. B*, 28, 149 (2010). <http://dx.doi.org/10.1116/1.3276703>
- [JDeM2011] J-F. de Marneffe et al., "Patterning of 25 nm Contact Holes at 90 nm Pitch : Combination of Line/Space Double Exposure Immersion Lithography and Plasma-Assisted Shrink Technology," *Jpn. J. Appl. Phys.* 50, 08JE07 (2011). <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.50.08JE07>
- [D.Dic2010] D. Dictus et al., "Impact of etch metal residues on etch species density and uniformity," *J. Vac. Sci. Technol. B*, 28, 789 (2010). <http://dx.doi.org/10.1116/1.3456619>

- [D.Eco1988] D. J. Economou and R. C. Alkire, "Effect of Potential Field on Ion Deflection and Shape Evolution of Trenches during Plasma-Assisted Etching," *J. Electrochem. Soc.* 135, 4, p941-949 (1988). <http://dx.doi.org/10.1149/1.2095842>
- [F.Fra1992] F. Fracassi and R. d'Agostino, "Chemistry of titanium dry etching in fluorinated and chlorinated gases," *Pure & Appl. Chem.* 64, 5, p703-707 (1992). <http://www.iupac.org/publications/pac/1992/pdf/6405x0703.pdf>
- [F.Fra1994] F. Fracassi et al., "Dry etching of titanium nitride thin films in CF_4 - O_2 plasmas," *J. Vac. Sci. Technol. A*, 13, 335 (1995). <http://dx.doi.org/10.1116/1.579419>
- [D.Fua2003] D. Fuard, "Etude et caractérisation avancées des procédés plasma pour les technologies sub - 0.1 μm ," *Thèse de doctorat de l'Université de Grenoble*, (2003). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00006610/document>
- [R.Got1992] R. A. Gottscho, C. W. Jurgensen and D. J. Vitkavage, "Microscopic uniformity in plasma etching," *J. Vac. Sci. Technol. B*, 10, 2133 (1992). <http://dx.doi.org/10.1116/1.586180>
- [K.Hir2014] K. Hirota, N. Itabashi and J. Tanaka, "Evolution of titanium residue on the walls of a plasma-etching reactor and its effect on the polysilicon etching rate," *J. Vac. Sci. Technol. A*, 32, 061304 (2014). <http://dx.doi.org/10.1116/1.4900967>
- [S.Ing1990] S. G. Ingram, "The influence of substrate topography on ion bombardment in plasma etching," *J. Appl. Phys.* 68, 500 (1990). <http://dx.doi.org/10.1063/1.346819>
- [T.Iwa2009] T. Iwakoshi et al., "Evolution of metal-compound residues on the walls of plasma etching reactor and their effect on critical dimensions of high-k/metal gate," *J. Vac. Sci. Technol. A*, 27, 537 (2009). <http://dx.doi.org/10.1116/1.3117247>
- [O.Jou1994] O. Joubert, G. S. Oehrlein, and Y. Zhang, "Fluorocarbon high density plasma. V. Influence of aspect ratio on the etch rate of silicon dioxide in an electron cyclotron resonance plasma," *J. Vac. Sci. Technol. A*, 12, 658 (1994). <http://dx.doi.org/10.1116/1.578849>
- [J.Kim2015] J. K. Kim et al., "Study on contact distortion during high aspect ratio contact SiO_2 etching," *J. Vac. Sci. Technol. A*, 33, 021303 (2015). <http://dx.doi.org/10.1116/1.4901872>
- [Y.Kim1998] Y. B. Kim and al., "The formation and removal of residue formed during the fluorocarbon plasma etching," *Proceeding of The fifth International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing*, 97-35, p610-616 (1998). https://www.researchgate.net/publication/236216714_The_formation_and_removal_of_residue_formed_during_TiN_fluorocarbon_plasma_etching
- [A.Leg2005] A. Le Gouil, "Etude et développement de procédés de gravure plasma pour l'élaboration des grilles métalliques pour les Filières technologiques CMOS : Cas de l'empilement $Si/TiN/HfO_2$," *Thèse de doctorat de l'université de Grenoble*, Chapitre 3-4 (2007). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00146376/document>
- [G.Oer1994] G. S. Oehrlein et al., "Fluorocarbon high-density plasmas. II. Silicon dioxide and silicon etching using CF_4 and CHF_3 ," *J. Vac. Sci. Technol. A*, 12, 333 (1994). <http://dx.doi.org/10.1116/1.578877>
- [M.Pons1994] M. Pons, J. Pelletier and O. Joubert, "Anisotropic etching of polymers in SO_2/O_2 plasmas : Hypotheses on surface mechanisms," *J. Appl. Phys.* 75, 4709 (1994). <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/75/9/10.1063/1.355924>

- [N.Pos2010] N. Posseme et al., "Residue growth on metallic-hard mask after dielectric etching in fluorocarbon-based plasmas. I. Mechanisms," *J. Vac. Sci. Technol. B*, 28, 809 (2010).
<http://scitation.aip.org/content/avs/journal/jvstb/28/4/10.1116/1.3456182>
- [R.Ram2008] R. Ramos, G. Cunge, and O. Joubert, "Plasma reactor dry cleaning strategy after TiN, TaN and HfO₂ etching processes," *J. Vac. Sci. Technol. B*, 26, 181 (2008).
<http://dx.doi.org/10.1116/1.2830637>
- [M.SchA1998] M. Schaepkens et al. "Selective SiO₂-to-Si₃N₄ etching in inductively coupled fluorocarbon plasmas : Angular dependence of SiO₂ and Si₃N₄ etching rates," *J. Vac. Sci. Technol. A*, 16, 3281 (1998).
<http://dx.doi.org/10.1116/1.581534>
- [M.SchB1998] M. Schaepkens et al., "Influence of reactor wall conditions on etch processes in inductively coupled fluorocarbon plasmas," *J. Vac. Sci. Technol. A*, 16, 2099 (1998).
<http://dx.doi.org/10.1116/1.581316>
- [M.Sch1999] M. Schaepkens et al., "Study of the SiO₂ -to- Si₃N₄ etch selectivity mechanism in inductively coupled fluorocarbon plasmas and a comparison with the SiO₂ -to-Si mechanism," *J. Vac. Sci. Technol. A*, 17, 26 (1999). <http://dx.doi.org/10.1116/1.582108>
- [T.Sta2004] T. E. F. M. Standaert et al., "Role of fluorocarbon film formation in the etching of silicon, silicon dioxide, silicon nitride, and amorphous hydrogenated silicon carbide," *J. Vac. Sci. Technol. A*, 22, 53 (2004). <http://dx.doi.org/10.1116/1.1626642>
- [A.Sri2013] A. K. Srivastava, R. Khare and V. M. Donnelly, "Fluorocarbon high density plasmas. VII. Investigation of selective SiO₂-to-Si₃N₄ high density plasma etch processes," *J. Vac. Sci. Technol. A*, 31, 061313 (2013). <http://dx.doi.org/10.1116/1.4825113>
- [F.Weil2012] F. Weillboeck et al., "Differences in erosion mechanism and selectivity between Ti and TiN in fluorocarbon plasmas for dielectric etch," *J. Vac. Sci. Technol. B*, 30, 041811 (2012).
<http://dx.doi.org/10.1116/1.4736979>
- [Y.Zha1996] Y. Zhang, G. S. Oehrlein and F. H. Bell, "Fluorocarbon high density plasmas. VII. Investigation of selective SiO₂-to-Si₃N₄ high density plasma etch processes," *J. Vac. Sci. Technol. A*, 14, 2127 (1996).
<http://dx.doi.org/10.1116/1.580>

V. Etude de l'interaction entre les chimies de gravure du contact et le masque dur métallique

Ce chapitre est dédié à l'étude du phénomène de croissance de résidus intervenant après la réalisation des procédés de gravure de contact utilisant un masque dur métallique pour le nœud technologique 14 nm. Dans l'industrie, cette problématique peut être une source importante de défektivité. Avec la réduction de la taille des motifs et la complexification des architectures, les rendements des produits sont de plus en plus sensibles aux phénomènes de croissance de résidus. L'étude menée se focalisera principalement sur l'étude des mécanismes de croissance des résidus métalliques puis sur la caractérisation et le développement de traitements plasmas post-gravure dans le cadre des procédés de gravure de contact.

A. Introduction : état de l'art de la croissance de résidus métallique

1. La croissance de résidus sur le nitrure de titane (TiN)

Depuis le nœud technologique 65 nm, le TiN est un matériau introduit comme masque dur pour la réalisation des interconnexions (BEOL) (cf. [Chapitre I-C.2](#)) au vu de ses capacités de résistance à la gravure [[R.Fox2005](#), [M.Dar2007](#), [M.Dar2010](#)]. En effet, il présente une sélectivité importante (>100 :1) avec les matériaux diélectriques utilisés pour les lignes et les via, par rapport aux matériaux organiques couramment utilisés. De plus, le TiN présente une meilleure compatibilité avec les matériaux diélectriques (low-k) [[N.Pos2009](#)].

Cependant, l'utilisation de masque dur métallique présente le problème de formation de résidus après gravure en chimie fluorocarbonée et remise à l'air. Ces résidus non enlevés pendant l'étape de nettoyage humide engendrent la formation de défauts (lignes ou vias ouverts) pendant l'étape de polissage mécano chimique, impactant très fortement le rendement [[N.Pos2009](#)]. Ainsi, la croissance des résidus métalliques en présence d'un masque dur en TiN est devenue un enjeu majeur dans la fabrication des circuits intégrés. Ce phénomène a été rapporté de nombreuses fois dans la littérature (cf. [figure V-1](#)) [[N.Pos2015](#), [R.Bak2012](#)].

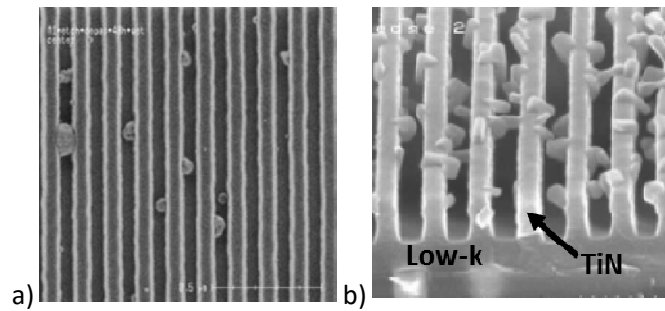


Figure V-1 : Représentation de résidus métalliques sur des masques dur en TiN après des procédés de gravure BEOL à base de plasma fluorocarboné a) cliché SEM vue de dessus de ligne de TiN pour des technologies du nœud 45 nm (N. Posseme et al., JVSTB 2010) [N.Pos2010] b) cliché SEM vue de coupe de ligne de TiN pour des technologies du nœud 65 nm (H. Cui et al., IEEE/SEMI conférence 2007) [H.Cui2007]

Dans cette section, nous proposons de faire un état des lieux sur les caractéristiques de ce phénomène et les solutions utilisées pour en limiter les effets.

a) Mécanismes de croissance des résidus métalliques sur les masques durs en TiN

Le phénomène de croissance de résidus est attribué à des réactions d'oxydo-réduction se déroulant à la surface du TiN conduisant à la formation d'un sel métallique [H.Fuk2004, N.Pos2010]. Ces résidus métalliques peuvent atteindre plusieurs centaines de nanomètres. La formation de sels se caractérise par la formation de liaisons Ti-F en surface du TiN [Y.Kim1998, H.Fuk2004, N.Pos2010]. Plusieurs mécanismes sur la croissance des résidus métalliques à la surface du TiN ont été proposés dans la littérature.

Parmi eux, un mécanisme de formation de ce sel a été mis en évidence par N. Posseme dans le cadre de gravures en plasma fluorocarboné en présence d'un masque dur en TiN [N.Pos2010, R.Bou2009]. Ce mécanisme se définit en deux étapes successives par (cf. figure V-2) :

- La formation d'acide fluorhydrique par la réaction entre le fluor contenu dans la couche fluorocarbonée en surface du TiN et l'humidité ambiante
- La réaction entre l'acide formé et la couche d'oxyde de titane présent en surface du TiN pour former un sel métallique de type TiO_xF_y

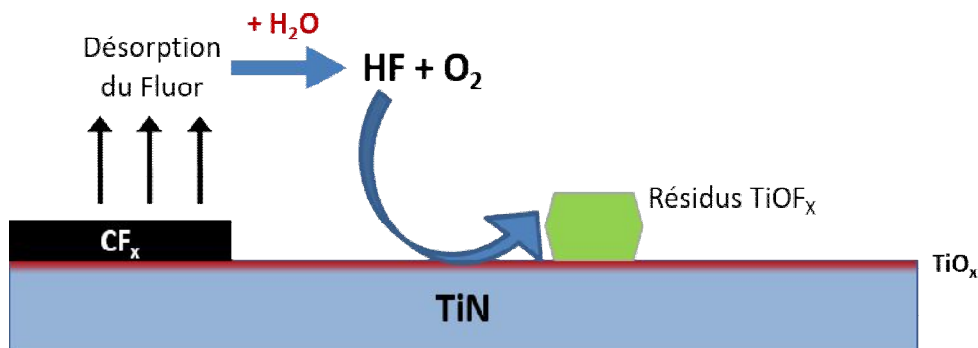


Figure V-2 : Mécanisme de formation des résidus proposé par R. Bouyssou [R.Bou2009]

Cette étude sur les mécanismes de croissance montre qu'une interaction entre le fluor, le TiO_2 présent en surface du TiN et l'humidité est responsable de la formation des résidus à travers des réactions catalytiques. Les réactions catalytiques se caractérisent par la capacité d'éléments nommés catalyseur à accélérer la cinétique d'une réaction en abaissant son énergie d'activation. Plusieurs études ont montré que ces facteurs conditionnent le phénomène de croissance des résidus.

Concernant le rôle du TiO_2 dans le mécanisme de croissance, *N. Posseme* et *R. Bouyssou* ont montré qu'une pré-oxydation d'une plaque de TiN avant une exposition à un plasma fluorocarboné entraîne une croissance des résidus plus rapide. Ce résultat montre que la présence forte d'oxyde de titane favorise le phénomène de croissance. En effet, le dioxyde de titane (TiO_2) est connu pour être un excellent catalyseur et ce particulièrement lorsque qu'il est exposé à des longueurs d'ondes inférieures à la valeur de son band-gap à environ 415 nm (3,0 eV), pour permettre des réactions photocatalytiques. Le TiN est toujours constitué d'une fine couche de TiO_2 en surface due à un phénomène inévitable d'oxydation à l'air [N.Sah 1992]. Par conséquent, cette couche d'oxyde de titane peut intervenir dans ce type de procédé comme un catalyseur en produisant en surface des paires électron-trou nécessaires à la réaction.

Concernant le rôle du fluor dans le mécanisme de croissance, ces études mettent en évidence :

- un phénomène de contamination croisée dans les FOUP à travers des espèces fluorées volatiles présentes dans le FOUP qui peuvent réagir avec les plaquettes de TiN vierges et conduire à la formation de résidus [A.Lag2007, N.Pos2010, T.Ngu2008]
- que la contamination fluorée contenue dans les FOUP est sous forme d'éléments volatils HF issue d'un phénomène de dégazage de molécules HF ou F_2 issues des plaquettes [T.Ngu2008]
- que l'exposition du TiN à de l'HF en solution ou sous forme vapeur provoque la formation de résidus métalliques en surface du TiN [N.Pos2010]
- que les étapes de gravure par plasma fluorocarboné constituent la principale source de contamination fluorée dans la fabrication des interconnexions [T.Ngu2008]
- que la formation d'HF est proportionnelle au temps d'attente des plaques dans le FOUP [T.Ngu2008]
- que les étapes suivantes de nettoyage chimique en HF ne produisent quasiment pas de désorption d'HF [T.Ngu2008]

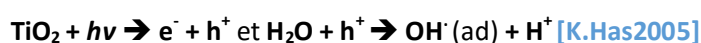
Ces résultats montrent que toute source de fluor en présence de TiN à l'air ambiant entraîne un phénomène de croissance. Ils supposent aussi que le phénomène de production d'HF volatil issu des plaquettes serait un réactif conduisant à la formation des résidus.

Concernant le rôle de l'humidité dans le mécanisme de croissance, ces études mettent en évidence :

- qu'une plaque de TiN exposée à des plasmas fluorocarbonés et stockée dans un taux d'humidité élevé entraîne une croissance de résidus plus rapide et plus importante en densité [N.Pos2010]
- que la cinétique de croissance et la densité des résidus sur une plaquette de TiN exposée à un plasma fluorocarboné est proportionnelle au taux d'humidité dans les FOUP [A.Lag2007]

- que des plaquettes de TiN stockées après gravure dans un FOUP nettoyé présentent plus de résidus en densité et une cinétique de croissance plus élevée que lorsqu'elles sont restées dans leur FOUP original contaminé en espèces fluorés [A.Lag2007]

Ces résultats montrent que l'humidité agit comme un catalyseur dans le phénomène de croissance des résidus et qu'il a un effet plus prédominant sur le phénomène de croissance que celui apporté par les contaminants volatils fluorés. Ainsi, dans le mécanisme établi par *N. Posseme* les molécules de H_2O peuvent être un catalyseur dans la réaction de formation des résidus en fournissant les protons H^+ nécessaires pour former le réactif HF. Dans ce cas, on peut supposer que le TiO_2 excité par les rayonnements UV permettrait un meilleur approvisionnement en éléments H^+ à travers la réaction d'oxydation des molécules d'eau avec les trous produits à la surface du TiO_2 . En effet, il est bien connu que le TiO_2 est un photocatalyseur efficace pour la dissociation des molécules d'eau [A.Fuj1972].



Des expériences réalisées au LTM par *M. Darnon* ont montré que la cinétique de croissance des résidus sur une plaque de TiN exposée à des chimies fluorées augmentait lorsque que cette plaque de TiN était stockée dans une boîte transparente par rapport à une plaque de TiN stockée dans une boîte opaque (cf. figure V-3). Ces résultats indiquent que des effets photocatalytiques interviennent dans le phénomène de croissance des résidus.

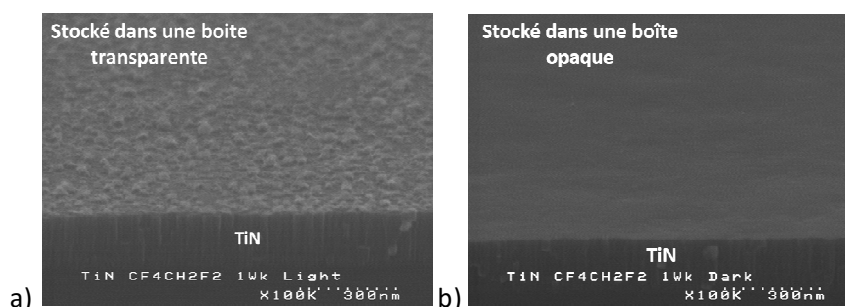


Figure V-3 : Observations SEM de la surface du TiN 1 semaine après l'exposition à un plasma fluorocarboné lorsque la plaque est stockée après l'exposition dans a) une boîte transparente b) une boîte opaque (Images issues d'études non publiées sur la croissance des résidus réalisées par M. Darnon)

A partir de ces résultats, on peut dire que le phénomène de croissance de résidus résulte d'une réaction entre des éléments fluorés et le TiO_2 formant des éléments TiO_xF_y en surface suivi d'une réaction avec l'humidité pour produire de l'acide fluorhydrique.

Un autre mécanisme de croissance proposé par *H. Fukumizu et al.* pourrait compléter ce mécanisme [H.Fuk2004]. En effet, ils montrent que la croissance de résidus métalliques est due à un phénomène de corrosion du TiN aboutissant au final à la formation de résidus à base d'oxyde de titane. Cette corrosion se réalise en plusieurs étapes par (cf. figure V-4) :

- La formation d'éléments TiF et NH en surface du TiN par une exposition successive à des plasmas à base d'éléments C/F et à base d'éléments N/H/O
- Une réaction entre les éléments TiF et NH présents en surface permettant la formation d'un sel d'ammonium de type $(NH_4)_2TiF_6$

- La décomposition de ce sel par interaction avec l'humidité entraînant en surface la présence d'élément F^- et NH_4^+
- Une oxydation du titane résiduel à travers un phénomène de corrosion favorisé par les éléments F^- et NH_4^+ connus pour leur propriété corrosive

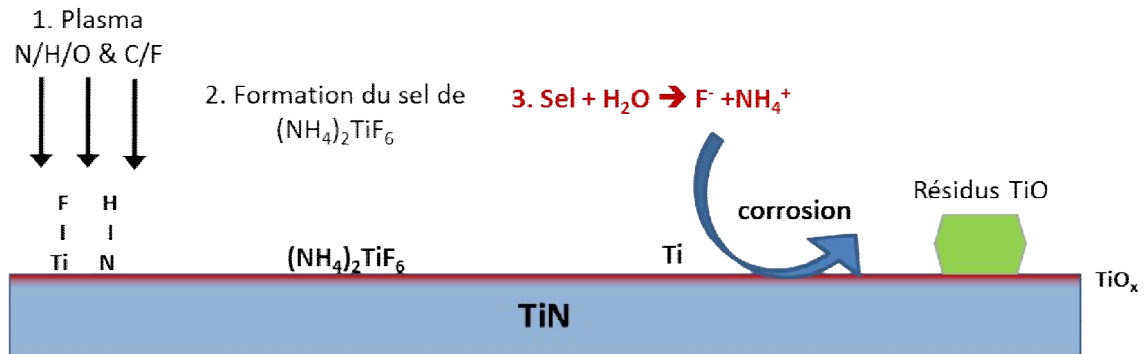


Figure V-4 : Mécanisme de formation des résidus propose par H. Fukumizu [H.Fuk2004]

Une étude de M. K. Lee et al. montre que l'hydrolyse des sels de $(NH_4)_2TiF_6$ entraîne la formation de cristaux de type NH_4TiOF_3 par une coalescence et une agglomération de cristaux comme le montre la figure suivante [M.Lee2010]. Cette étude est en corrélation avec le mécanisme de H. Fukumizu et montre qu'une réaction d'hydrolyse des sels de $(NH_4)_2TiF_6$ peut conduire à la formation de cristaux de plusieurs centaines de nanomètres.

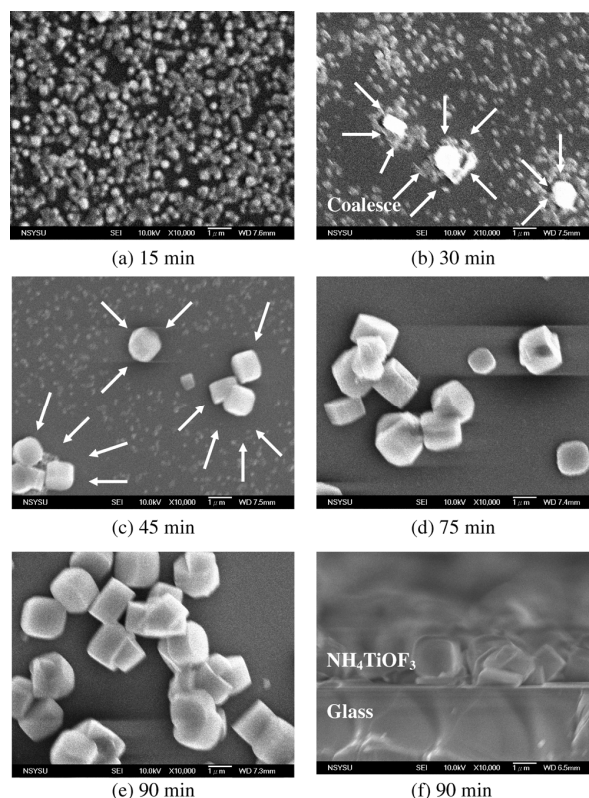


Figure V-5 : Morphologies des cristaux de NH_4TiOF_3 à différent temps observé dans l'étude M. K. Lee publiée dans le journal Applied physics letter (M-K Lee and T-H Shih, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010) 025402) [M.Lee2010]

Auparavant, nous avons vu que le HF pouvait être un produit de réaction conduisant à la formation des résidus. En se basant sur les études de *H. Fukumizu* et *N. Posseme*, on peut se demander si la formation de TiO_2 par oxydation ne serait pas due à une réaction d'hydrolyse produisant l'HF. Dans le cas d'une réaction d'hydrolyse, la dissociation accrue des molécules d'eau et d'oxygène par effet photocatalytique augmenterait le rendement de ce type de réactions. D'une part en favorisant l'oxydation du matériau par la formation de radicaux OH^\cdot et O^\cdot et d'autre part en favorisant la formation d'acide par la présence plus importante de protons H^+ en surface.

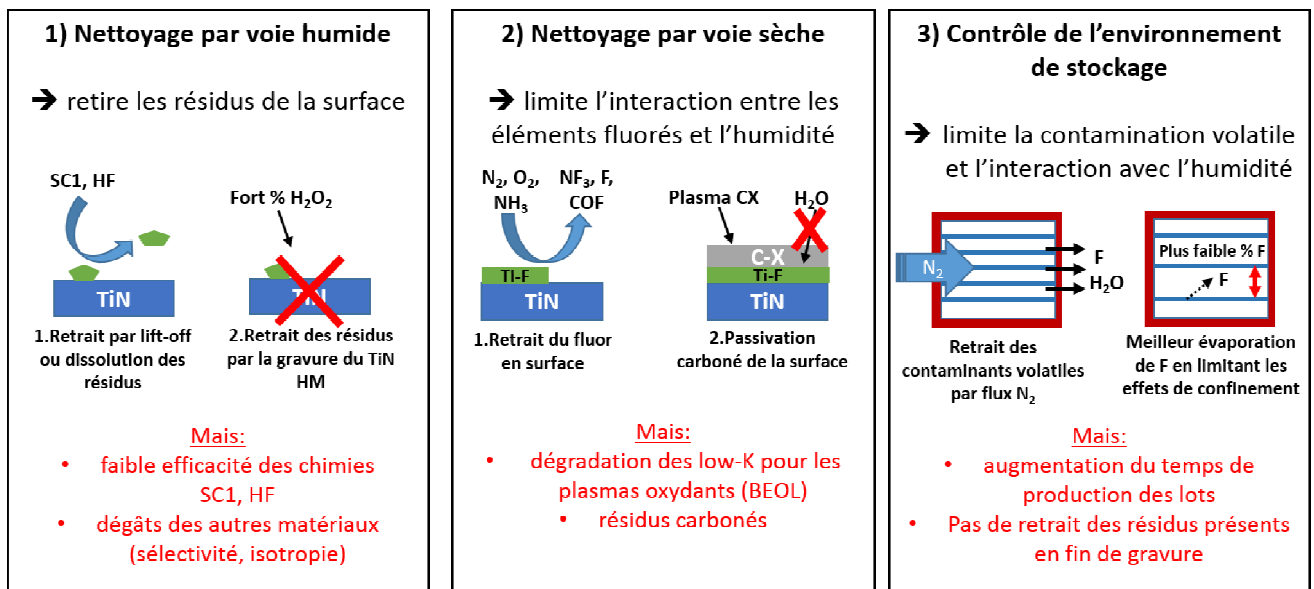
De plus *N. Posseme* et *R. Bouyssou* ont montré que l'exposition du TiN à d'autres acides tels que HCl entraînait la formation de résidus en surface. Il est bien connu que les métaux se corrodent dans des milieux acides. Aussi, il est connu que les phénomènes de corrosion sont très dépendants de l'environnement dans lequel ils se produisent. Ainsi, des paramètres comme l'humidité, la température, la pression vont modifier la cinétique de la réaction. Ces résultats tendent à montrer que des phénomènes de corrosion complexes sont responsables de la croissance des résidus sur le TiN.

Dans le cadre de la fabrication des circuits intégrés, ce phénomène de croissance métallique est problématique et il a été montré que les résidus ne pouvaient être retirés par des méthodes classiques de nettoyage chimique. Par la suite, ces résidus empêchent un dépôt conforme de la barrière métallique. Cette non-conformité de la barrière entraîne des défauts de remplissage dans les lignes et les via des interconnexions formés de cuivre/tungstène qui persistent après l'étape de polissage mécanique (CMP)

des interconnexions [N.Pos2010]. Au final, ces défauts dégradent fortement les rendements électriques des produits. Dans la suite, on va décrire les différentes méthodes développées dans l'industrie pour limiter cette croissance de résidus sur le TiN.

b) Limitation de la croissance des résidus métallique

De nombreuses solutions furent développées pour résoudre ce problème. Ces solutions peuvent être résumées en trois principaux axes qui sont présentés ci-dessous.



Tout d'abord, des nettoyages par voie humide (à base de HF, SC1) ont été utilisés pour retirer les résidus métalliques après les procédés de gravure [Y.Kim1998]. Toutefois, ces solutions chimiques ne sont pas assez efficaces [L.Bro2015] et sélectives vis-à-vis des matériaux non métalliques présents dans les structures [E.Kes2013] pour être appliquées dans l'industrie. Récemment, des solutions à plus haute température et à base d' H_2O_2 ont montré des résultats prometteurs dans le domaine des gravures BEOL [A.Iwa2015]. Ces solutions plus agressives en termes de retrait du TiN permettent d'effectuer dans une même étape le retrait des résidus de titane et du masque dur en TiN.

Le deuxième axe concerne les nettoyages par voie sèche. Cette solution consiste à implémenter des traitements post gravure (*Post Etch Treatments* – PET) par plasma de manière in-situ aux procédés de gravure des contacts. A l'apparition de cette problématique dans l'industrie de la microélectronique, les plasmas N_2 , NH_3 ou O_2 ont été utilisés pour leurs capacités à nettoyer les surfaces polluées en éléments fluorés et carbonés résiduels. Avec la réduction de la taille des contacts, l'effet de ces défauts sur les rendements a été multiplié nécessitant l'introduction de nouvelles solutions. Parmi elles, le développement de nouveaux traitements à base de plasmas carbonés tels que CH_4/O_2 [A.Tak2000B] et CH_4/N_2 [N.Pos2009, N.Pos2011] permettant de limiter la diffusion de l'humidité vers la surface par la formation d'une couche carbonée moins hydrophile que la surface du TiN. Généralement, les traitements par plasma sont développés pour réduire la concentration d'éléments TiF en surface ou pour limiter l'interaction entre ces éléments TiF et l'humidité ambiante. Dans cette optique, une étude

récente de *Y. Kabianski et al.* montre qu'une optimisation des étapes de gravure en plasma fluorocarbonés et des traitements post gravure permettait de mieux protéger la surface de l'humidité et de réduire fortement la concentration des éléments fluorés en surface. Ainsi, ils montrent que l'utilisation de plasmas fluorocarbonés plus riches en carbone (riche en C_4F_8) associés à des PET N_2 à plus faible pression et à plus haute température permettaient de ralentir d'au moins 20 h la croissance des résidus [Y.Kab2013].

Toutefois, ces solutions s'accompagnent toujours de solutions complémentaires de contrôle de l'environnement des FOUP pour accroître leur efficacité. La plupart de ces solutions complémentaires tendent à limiter l'interaction avec l'humidité ou les contaminants fluorés. Dans cette optique, des stockages sous flux d'azote ou l'utilisation de FOUP propres ou faiblement contaminés ont été introduits [J.Lun2014]. Plus récemment, l'équipementier *Tokyo Electron Limited* (TEL) propose un stockage des plaques après gravure dans un boîtier sous flux d'air nommé « PST » (cf. figureV-6).

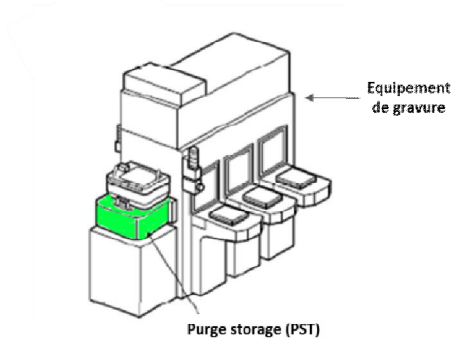


Figure V-6 : Représentation de la solution PST proposée par l'équipementier TEL sur ses équipements de gravure pour retarder le phénomène de croissance des résidus.

Une autre solution consiste à diviser les lots en deux avant l'étape de gravure. Cela permet d'améliorer la diffusion des espèces fluorées et donc de diminuer la concentration en fluor entre les plaques. De plus, le temps d'attente des plaques entre l'étape de gravure et l'étape de nettoyage chimique est diminué. Cependant, cette solution entraîne une augmentation du temps de production.

Dans cette section, nous avons vu que :

- le phénomène de croissance des résidus pouvait impliquer un phénomène complexe de corrosion du TiN à travers l'interaction du TiN, du fluor et de l'humidité.
- durant ce processus un sel métallique de titane est formé pour aboutir au final à la production de résidus riches en éléments TiO et d'HF.
- dans la fabrication des circuits intégrés, la croissance des résidus est une source de défektivité qui dégrade le rendement des produits
- de nombreuses solutions ont été développées pour limiter cette défektivité (nettoyage humide, plasma post gravure, nettoyage des FOUP)
- ces solutions visent à réduire l'interaction entre l'humidité et le fluor par une réduction de la concentration de fluor en surface, par une passivation de la surface pour limiter la diffusion de l'humidité ou par une diminution du taux d'humidité dans les FOUP.

B. Mise en évidence et caractérisation du phénomène de croissance de résidus métalliques en gravure des contacts pour le nœud technologique 14 nm

Dans cette section, nous allons dans un premier temps mettre en évidence le phénomène de croissance de résidus métalliques dans le cadre de la gravure des contacts destinés au nœud technologique 14 nm. Dans un second temps, nous présenterons certaines caractéristiques du phénomène de croissance des résidus permettant de compléter les mécanismes existants.

1. Mise en évidence de l'interaction entre les chimies fluorées et le nitrure de Titane

Dans cette étude, nous avons utilisé les procédés de gravure et l'empilement de l'étape de fabrication des contacts décrits dans le chapitre II.2. Le dépôt de l'empilement du contact est effectué sur des pleines plaques de silicium.

a) Analyse morphologique des résidus par SEM

Des observations SEM de la surface 1 à 2h après la réalisation du procédé de gravure des contacts révèlent la présence de résidus à la surface du masque dur en TiN (cf. figure V-7). Ces résidus se présentent sous forme de cristaux pouvant atteindre une centaine de nanomètres de longueur.

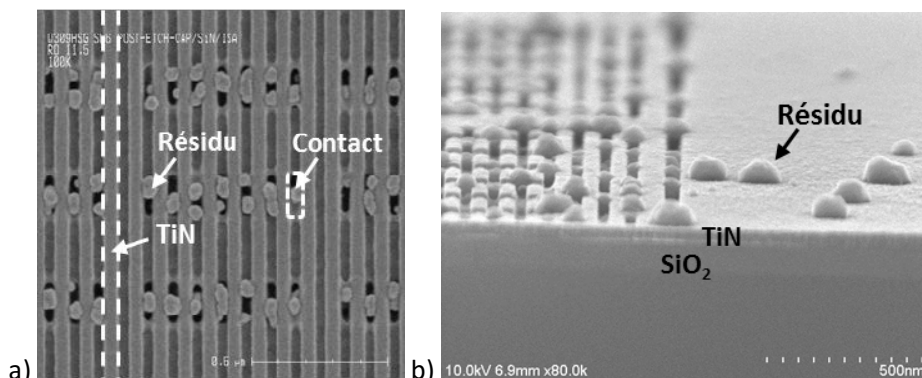


Figure V-7 : Clichés SEM a) en vue de dessus b) en vue de coupe des motifs des contacts après le procédé complet de gravure des contacts pour le nœud 14 nm

Précédemment, nous avons vu que l'exposition du TiN à des plasmas fluorocarbonés était responsable de la formation des résidus. Pour vérifier ce fait dans le cadre de la gravure des contacts, nous avons réalisé des observations SEM entre 1 et 2 h après l'étape de gravure de l'OPL réalisée en plasma de N_2/H_2 et 1 à 2 h après l'étape suivante d'ouverture du SiO_2 réalisée en plasma de CF_4/C_4F_8 . Dans cette expérience, les plaques sont stockées dans une boîte (appelée FOUP pour *Front Opening Unified Pod*) contenant plusieurs plaques précédemment gravées pour être dans des conditions industrielles.

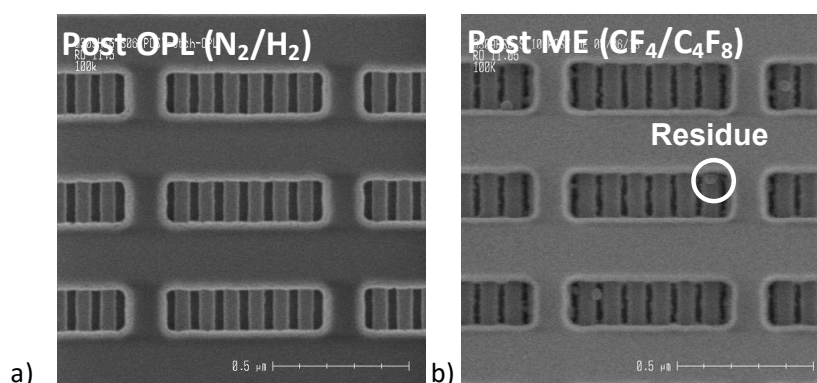


Figure V-8 : Observation SEM à 100k en vue de dessus après l'étape de gravure de a) l'ouverture de l'OPL en plasma N_2/H_2 b) l'ouverture du SiO_2 en plasma CF_4/C_4F_8

Sur la figure V.8, on peut constater qu'aucun résidu n'est présent sur la surface du TiN après l'étape d'ouverture de la couche d'OPL. Cependant, après l'étape d'ouverture du SiO_2 , nous constatons la présence de résidus de faibles dimensions sur les flancs du masque dur en TiN. Cette étape de gravure réalisée en plasma fluorocarboné (CF_4/C_4F_8) confirme le rôle primordial joué par l'interaction entre les chimies fluorées et le TiN dans le mécanisme de croissance des résidus.

b) Analyse chimique des résidus par EDX et XPS

Des analyses EDX ont été réalisées après cette étape d'ouverture du SiO_2 réalisée en plasma fluorocarboné de $\text{CF}_4/\text{C}_4\text{F}_8$. Ces analyses montrent que les résidus formés en surface du TiN sont constitués de titane, d'oxygène et de fluor (cf. figure V-9).

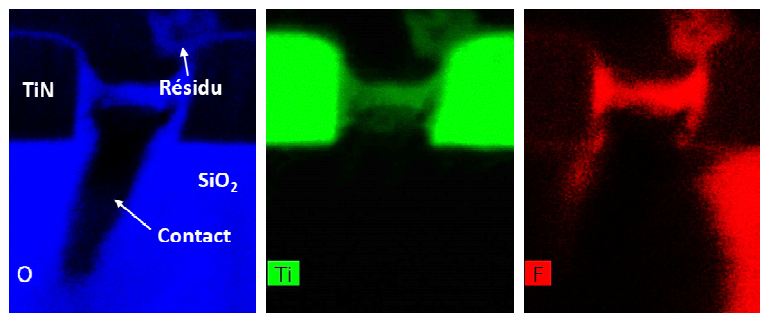


Figure V-9 : Analyses EDX des motifs des contacts après l'étape d'ouverture du SiO_2 . Respectivement pour les éléments oxygène (bleu), titane (vert) et fluor (rouge)

On constate que la croissance de résidus observée après les procédés de gravure des contacts est régie par les mêmes mécanismes de croissance décrits dans la littérature [N.Pos2010, H.Fuk2004]. En effet, nous avons montré précédemment (cf. Chapitre IV) au travers d'analyses XPS que le TiN était modifié par les procédés de plasma fluorocarbonés. Ainsi, nous avons vu que les étapes à base de chimies fluorocarbonées entraînent la formation de liaisons Ti-F supposées de faible degré d'oxydation (II ou III) en surface du TiN (cf. figure V-10). Nous avons vu qu'il est difficile de discerner les liaisons Ti-F observées des liaisons attribuées au composé TiO_2 à travers des analyses XPS. En se référant à la littérature, on peut les situer à environ 460,5 eV [M.Dar2007, R.Bou2009]. On constate que ces liaisons ne correspondent pas aux composés TiF_4 ou TiF_3 situés à respectivement 463 et 462 eV [R.Dag1992]. En effet, une extrapolation suggérerait que ces liaisons TiF_x correspondent à des composés de Titane dans un état d'oxydation plus faible de II ou I ou à un composé de type TiO_xF_y . Cependant, les composés de TiF_2 ou TiF sous forme solide sont très peu répertoriés dans la littérature et l'énergie de formation (G_0) de TiF_2 est bien plus haute que les composés de TiF_4 , TiF_3 (-760 kJ/mol pour TiF_2 contre -1258 kJ/mol et -1558 kJ/mol pour TiF_3 et TiF_4) [K.Zmb1967, D.Stu1971, G.Kel1990, R.Dag1992]. Dans ce cas une formation d'éléments TiF_3 et TiF_4 serait plus favorable thermodynamiquement.

Cependant d'autres sources [D.Reg2008] attribuent la présence de liaisons Ti-F situées à 460,5 eV à des sels de titane et plus exactement à des sels de type $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$. En effet, on observe que ces composés présentent une énergie de formation d'environ -2200 kJ/mol plus favorable que les composés de TiF_3 ou TiF_4 [G.Kel1990, A.Als2010]. Ces composés sont solides à température ambiante car les molécules de TiF_6 ont une température d'ébullition à 187 °C.

Au final, on observe au travers des analyses XPS et EDX que la croissance de résidus est caractérisée par la formation d'élément TiOF_x en surface du TiN.

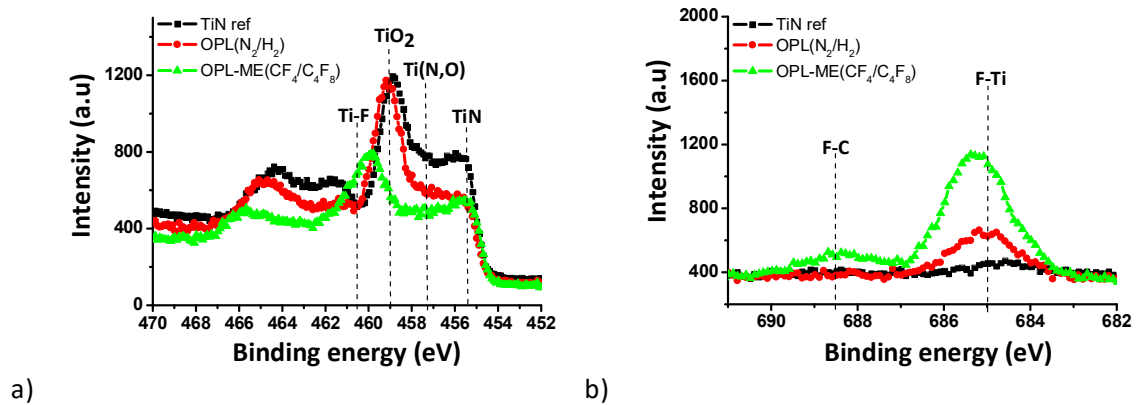


Figure V-10 : Spectres des éléments a) Ti_{2p} et b) F_{1s} obtenues de l'analyse XPS de la surface d'une plaque de TiN vierge (noir), exposé à l'étape de gravure de l'OPL (rouge) et exposé aux étapes de gravure de l'OPL et de ME (vert) du procédé de gravure des contacts.

Nous avons montré que l'on avait des résidus en surface après la gravure complète des contacts. Or les analyses XPS réalisées sur TiN pleine plaque après le procédé de gravure des contacts montre une absence de couche fluorocarbonée en surface (cf. figure V-11). Ce résultat suggère que la présence d'une couche fluorocarbonée en surface du TiN n'est pas nécessaire à la croissance des résidus observés.

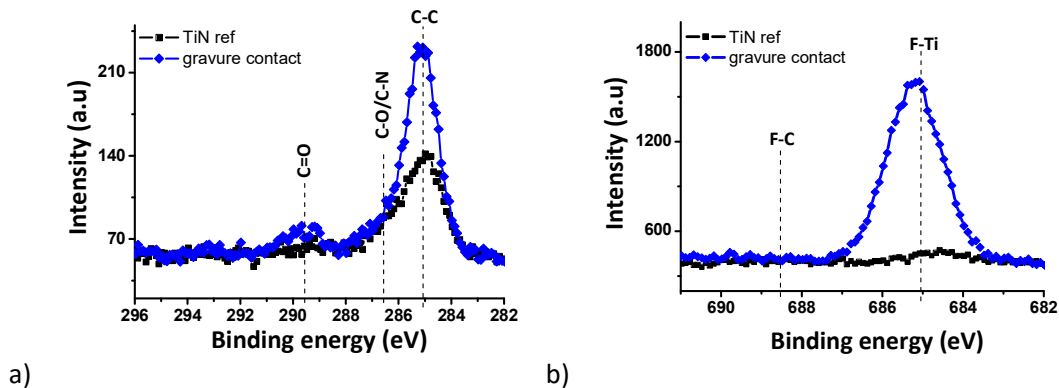


Figure V-11 : Spectre de l'élément a) C_{1s} b) F_{1s} de la surface de TiN vierge et après le procédé de gravure des contacts

En adéquation avec l'état de l'art précédemment décrit, nous avons montré que :

- les étapes du procédé de gravure des contacts à base de chimies fluorées génèrent un phénomène de croissance de résidus métalliques à la surface du masque dur de TiN.
- cette croissance se caractérise par la formation d'élément TiO_xF_y en surface
- la présence d'une couche fluorocarbonée en surface n'est pas nécessaire à la formation des résidus sur le TiN

2. Etudes sur les caractéristiques de la croissance des résidus métalliques sur le TiN

Auparavant, nous avons vu que le phénomène de croissance des résidus sur TiN dépendait de nombreux facteurs (oxydation du TiN, humidité, etc.). Toutefois, certaines caractéristiques observées du phénomène de croissance des résidus prêtent à des interrogations : comment ces cristaux pouvant atteindre plusieurs centaines de nanomètres en surface se forment-ils ? Ces résidus de TiO_xF_y évoluent-ils chimiquement dans le temps ? Dans cette section nous nous proposons d'apporter certaines réponses.

a) Mode de croissance des résidus

Une des interrogations sur le phénomène de croissance des résidus concerne le mode de croissance des résidus. Les modes de croissance peuvent impliquer :

- une croissance locale due à des phénomènes de déplétion de titane issue de la couche de TiN
- un re-dépôt de titane par pulvérisation
- une croissance à travers la formation d'une couche qui s'agglomérerait ou une croissance sur une couche.

Des observations SEM de la surface d'une pleine plaque TiN, réalisées 1 h après une exposition à des chimies fluorocarbonées (cf. figure V-12.a et .b), montrent la présence d'une couche d'aspect différent au-dessus du TiN où les résidus croissent. On peut observer sur les figures V-12.a et .b, une déplétion de la couche en surface autour des résidus. Cette couche estimée par SEM à quelques nanomètres d'épaisseur (inférieure à 9 nm) recouvre l'ensemble de la surface du TiN. Ces résultats tendent à montrer un mode de croissance des résidus par une agglomération locale de la couche présente en surface du TiN. D'autres observations SEM en vue de dessus de la surface après les procédés de gravure des contacts confirment ces observations. Sur la figure V-12.c-e, on observe, sur la surface du masque dur en TiN, des zones sombres autour des résidus. Ces zones sombres correspondent aux endroits de déplétion de la couche formée au-dessus du TiN. Ces éléments ont migré ou se sont agglomérés en surface pour former le résidu. On observe des craquements laissant apparaître de petites cristallites en périphérie des zones sombres (cf. figure V-12.d et .e). Les causes de ces déplétions localisées restent cependant à déterminer. Ces résultats montrent que le mode de croissance des résidus se fait à travers la formation d'une couche par-dessus le TiN qui évolue au cours du temps pour conduire à des agglomérations locales de cette couche.

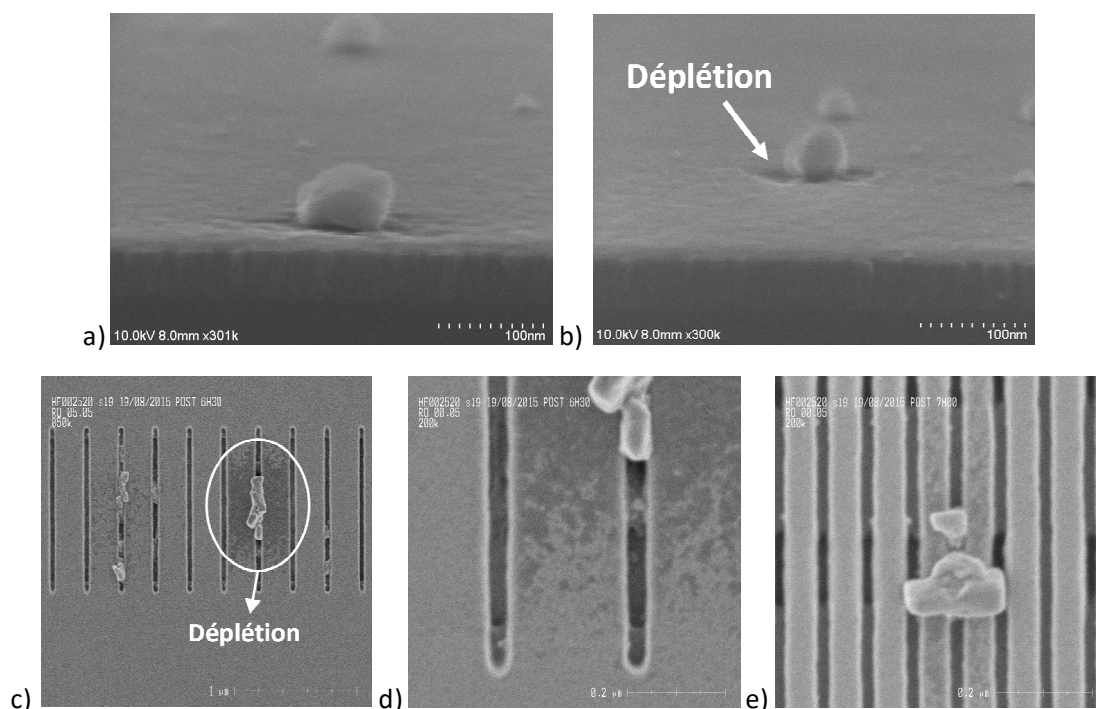


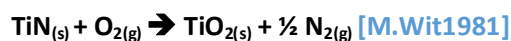
Figure V-12 : Observations SEM des résidus a) b) de la surface de TiN en vue de coupe après une exposition successive à un plasma d'Ar et de $\text{CF}_4/\text{C}_4\text{F}_8$ c) d) e) de la surface d'une plaque avec des motifs de contacts en vue de dessus après le procédé de gravure des contacts

b) Evolution de la couche de TiF_x au cours du temps

Nous avons vu que le phénomène de croissance des résidus se caractérise par la formation d'éléments TiO_xF_y en surface. La formation d'une couche semble être à l'origine du phénomène de croissance. Cette croissance semble se réaliser, dès la remise à l'air, par une agglomération locale au cours du temps pour former des cristaux. De plus, nous avons vu que la croissance des résidus se réalise par une réaction entre les éléments TiO_xF_y et l'air ambiant conduisant à une production de HF.

Pour caractériser cette évolution, nous avons réalisé des analyses XPS à différents temps sur une plaque de TiN exposée à l'étape de ME ($\text{CF}_4/\text{C}_4\text{F}_8$) du procédé de gravure des contacts (cf. Chapitre II.A). Cette plaque de TiN a été analysée pour différents temps de remise à l'air respectivement 3, 92 et 120 h après l'exposition au plasma fluorocarboné (cf. figure V-13). Des observations SEM de la surface du TiN réalisées 1 h après l'exposition au plasma fluorocarboné, montrent la présence de résidus en surface. On peut voir que la composition de la surface évolue suivant la durée de stockage à l'air. La concentration en fluor diminue d'environ 8 % tandis que celle de l'oxygène augmente d'environ 8 % entre 3 et 92 heures. Ces évolutions de la concentration en fluor et en oxygène se poursuivent entre 92 h et 120 h. Particulièrement, on observe que le pic associé à l'élément F-Ti à 685 eV sur le spectre de l'élément F1s décroît significativement entre 3 h et 120 h de remise à l'air, tandis que dans le même temps le pic associé aux liaisons TiO_2 à 530,5 eV sur le spectre de l'élément O1s augmente significativement. Ces variations peuvent s'observer sur le spectre de l'élément Ti2p où l'on observe un décalage vers les basses énergies du pic principal aux environs de 460 eV. Cela s'explique par la proximité entre les composantes associées aux liaisons Ti-F_x à 460,5 eV et aux liaisons TiO_2 à environs 459,5 eV. Ainsi, la

proportion en liaisons Ti-F diminue et celle associée aux liaisons TiO₂ augmente. On assiste à une légère augmentation et à un décalage vers les liaisons TiO₂ du pic principal. De la même manière on constate une décroissance de la concentration en azote. Cette décroissance peut être due en partie à un phénomène d'écrantage du carbone mais aussi à un phénomène d'oxydation initié par l'air suivant la réaction :



La décroissance de la concentration en fluor ne peut être due majoritairement à un effet d'écrantage par le carbone de pollution car il n'impacte pas la concentration en titane du substrat de TiN. Ces résultats supposent que la surface de TiN subit un phénomène continu d'hydrolyse au cours du temps qui conduit à la formation d'oxyde de titane et à une désorption du fluor. On peut supposer que cette réaction d'hydrolyse est du type :



Cette réaction est en adéquation avec les observations relatées dans la littérature des phénomènes de désorption d'HF dans les FOUP pendant les gravures des interconnexions. Cette réaction d'hydrolyse pourrait être à l'origine du phénomène d'agglomération à travers une oxydation de la couche de TiO_xF_y en surface du TiN transformant cette couche en TiO₂.

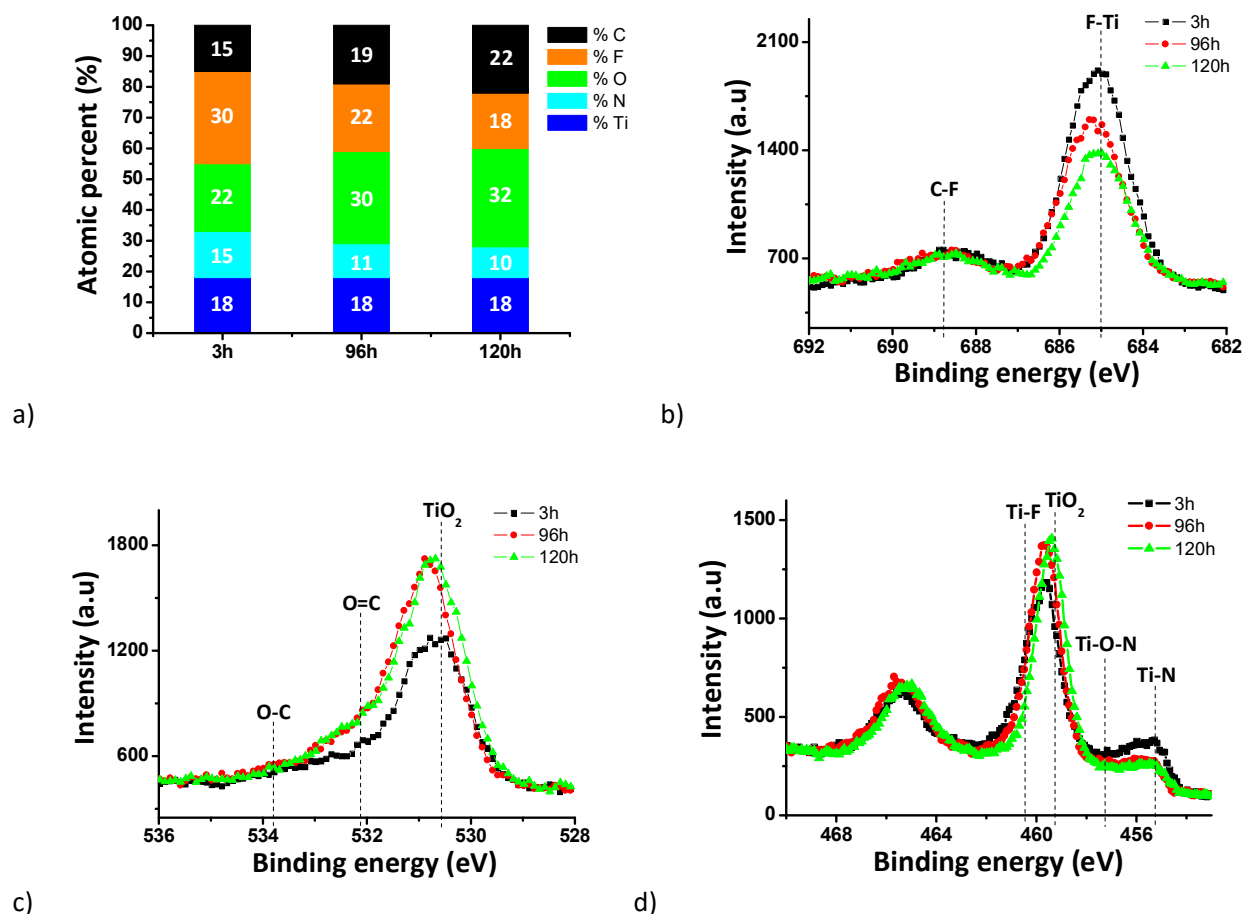


Figure V-13 : Composition de la surface a) et Spectre des éléments b) $F1s$ c) $O1s$ et d) $Ti2p$ obtenus par des analyses XPS de la surface de TiN réalisées à 3 h, 96 h et 120 h après l'exposition à un plasma de CF_4/C_4F_8 de 10 s

3. Discussion sur les mécanismes de croissance des résidus

Dans cette section, nous proposons un mécanisme de croissance des résidus sur TiN en corrélation avec les informations présentées auparavant. Précédemment, nous avons vu que cette croissance de résidus dépendait de nombreux facteurs et qu'elle était générée par une interaction entre le TiN, les chimies fluorées et l'humidité. Ce mécanisme est représenté schématiquement sur la figure V-14 et discuté par la suite.

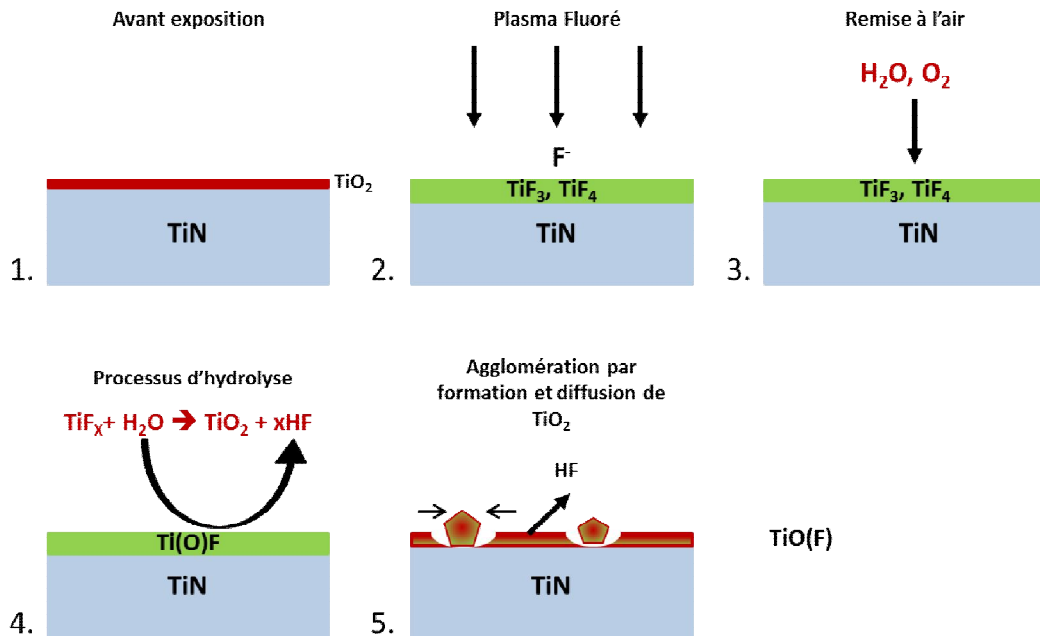


Figure V-14 : Schéma du mécanisme de croissance des résidus dans le cadre de l'exposition à des chimies fluorées du TiN utilisé en gravure des contacts

Modification du TiN par les plasmas fluorés

Lorsque la surface du TiN est exposée à des plasmas fluorés, des liaisons Ti-F se créent sous l'action des éléments fluorés créés au sein du plasma. Dans la littérature, il est montré que les surfaces de TiN ou de Ti exposées à des chimies fluorocarbonées exhibent en surface des composés de type TiF_3 et TiF_4 [R.Dag1992, F.Fra1994]. Ces composés sont caractérisés à l'XPS de manière *in-situ* par des énergies de liaisons à respectivement 462 et 463 eV. Ces résultats supposent qu'après l'exposition à des chimies fluorées, la surface du TiN exhibe une couche modifiée principalement constituée des éléments TiF_3 et TiF_4 . Les composés de TiF_3 sont souvent plus présents en surface que ceux de TiF_4 du fait de leur plus grande température d'ébullition (1037 °C contre 285 °C). En effet, dans le cadre de gravure de matériaux à base de titane, on peut utiliser des plasmas à base de CF_4 et à des températures suffisamment hautes pour former des produits volatiles de TiF_4 [M.Dar2007].

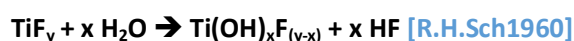
Interaction entre les composés de TiF_3 et TiF_4 et l'air – court terme

Précédemment, nous avons montré que la surface de TiN exhibe des éléments TiO_xF_y après sa remise à l'air. Dans notre cas, il faut considérer que les analyses XPS ont été réalisées de manière *ex-situ* et que les éléments observés ont interagi avec l'air ambiant et sont remis dans des conditions de pression atmosphérique. C'est-à-dire qu'il faut considérer des possibles réactions d'oxydation ou d'hydrolyse avec les éléments présents en surface du TiN après l'exposition aux plasmas fluorocarbonés. Ces informations supposent qu'une transformation des composés TiF_3 et TiF_4 est initiée lors de la remise à l'air du TiN. Nous avons vu que la formation de composés de type TiF_2 ou TiF sous forme solide est peu probable thermodynamiquement. Toutefois nous avons vu que la présence de liaisons Ti-F situées à 460,5 eV et N-H situées à 402,5 eV montre qu'une présence de sels de type $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ en surface du TiN n'est pas à exclure.

Evolution à l'air – long terme

Nous avons montré que la quantité de Fluor diminue au cours du temps de stockage à l'air pour former des composés plus oxydés du moins durant les 96 premières heures après exposition. Ainsi, une réaction d'hydrolyse des composés de TiF_x pour former des composés oxydés de type $TiO(F)$ expliquerait ce phénomène. A partir de ces informations deux hypothèses peuvent expliquer ce phénomène d'oxydation :

- 1) Après une remise à l'air, les composés de TiF_4 et TiF_3 s'oxydent par hydrolyse pour former des espèces $TiOF$:



- 2) Après une remise à l'air, les composés TiF_3 et TiF_4 sont oxydés pour former des composés de $TiOF$ libérant au passage du fluor sous forme de HF. Cette libération augmente la quantité de fluor par atome de Titane non oxydé favorisant la formation d'élément TiF_6^{2-} . Le sel $(NH_4)_2TiF_6$ formé s'hydrolyse de la même manière que les composés TiF_x au cours du temps pour former des composés de plus en plus riches en oxyde.



Croissance des résidus

Cette couche modifiée de TiF_x s'oxyde par un phénomène d'hydrolyse progressive libérant des composés d'HF. Cette oxydation entraîne une agglomération progressive des éléments oxydés pour former des agrégats nommés « *résidus* » autour desquels une déplétion de la couche se forme. Des mécanismes sous-jacents de contraction de cette couche par un changement de masse volumique du matériau (passage de TiF_x à TiO_2) ou des modifications d'énergie d'interface au cours de cette réaction d'hydrolyse peuvent être des pistes pour expliquer cette agglomération et nécessitent des études plus poussées. Notons que pour nos expériences, les analyses EDX montrent une faible présence d'azote dans nos cristaux, ce qui confirme que ces derniers proviennent majoritairement de l'hydrolyse des éléments TiF_x .

Dans cette partie, nous avons vu que la croissance de résidus sur TiN est un phénomène nécessitant la présence :

- de titane
- d'une source de fluor entraînant la formation de liaisons Ti-F
- d'oxygène ou de molécules d'eau

Nous avons vu que ce phénomène de croissance est favorisé par :

- un fort taux d'humidité
- une surface de TiN oxydée

Nous avons proposé que ces résidus s'initient :

- par une agglomération d'une couche de TiO_xF_y formée à la surface du TiN durant l'exposition aux plasmas fluorocarbonés puis l'exposition à l'air
- par une réaction d'hydrolyse de cette couche conduisant à son oxydation progressive.

C. Etude et développement de traitements post gravure pour la gravure des contacts

Dans cette section, on se propose d'évaluer l'impact des étapes de fin du procédé de gravure de contacts sur la cinétique de croissance des résidus. On se propose aussi d'évaluer l'impact de l'étape de retrait de l'OPL résiduel réalisé en plasma d'oxygène sur la croissance des résidus.

1. Protocole expérimentale de l'étude

Nous voulons étudier l'effet des traitements post gravure sur la cinétique de croissance de résidus sur le TiN. Pour simplifier cette étude, nous travaillons sur des pleines plaques de TiN déposé par PVD. Nous avons vu précédemment que les étapes en plasmas fluorocarbonés initiaient la croissance des résidus. Dans cette étude, les procédés de gravure sont simulés par un plasma correspondant aux étapes de surgravure de la couche de SiO_2 (OE) et de gravure de la couche de Si_3N_4 (SiN) (cf. chapitre II.A). Pour réduire le temps de transfert entre les expositions par plasma et les équipements de caractérisation (XPS, SEM), on travaille sur une chambre de gravure du CEA-Leti de type CCP commercialisée par l'entreprise LAM Research décrite section II.B.2. En effet, la proximité entre cette chambre de gravure et les équipements de caractérisation permet de réaliser des caractérisations après gravure dans un délai de temps très court de 1 à 2 h.

Pour chaque expérience, un FOUP nettoyé contenant seulement deux plaquettes a été utilisé pour contrôler les effets de contamination croisée (cf. figure V-15). La première plaquette est celle de TiN exposé à un plasma pour l'expérience. La deuxième est une plaquette de Si vierge placée au-dessus de la plaquette de TiN pour respecter une certaine similarité d'environnement avec un FOUP plein possédant 25 plaquettes les unes au-dessus des autres. Pour chaque expérience, la plaquette est analysée de manière *ex-situ* par SEM en vue dessus directement après la gravure et après 3, 5, 7 et 20 h de temps de

résidence dans un FOUP. Parallèlement des analyses XPS sont réalisées pour chaque expérience avec un protocole d'analyse identique environ 2 h après exposition au plasma.

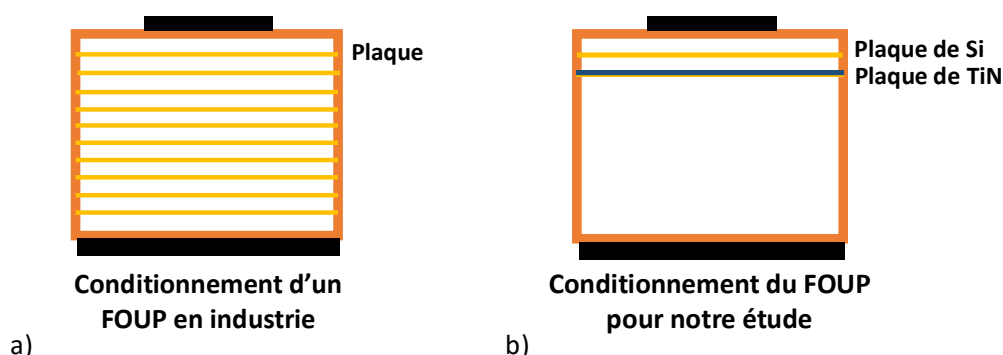


Figure V-15 : Protocole de conditionnement d'un FOUP a) en industrie b) pour chaque plaque de TiN utilisé dans l'étude de la croissance des résidus en gravure des contacts

2. Effet des étapes du procédé de gravure contact sur la croissance des résidus

a) Effet des étapes du procédé de gravure des contacts sur la cinétique de croissance des résidus

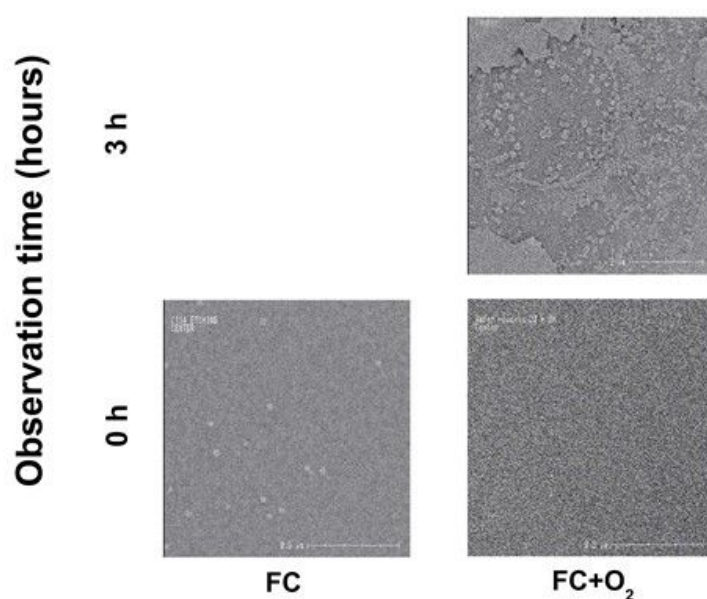


Figure V-16 : Observation SEM de la surface de TiN directement après l'étape FC et directement après l'étape de retrait en oxygène et après 3 h

La figure V-16 montre des observations SEM en vue de dessus réalisées après les étapes de gravure en plasma fluorocarboné et après l'étape de retrait OPL en oxygène. Lorsque la plaquette de TiN est exposée seulement aux plasmas fluorocarbonés, des résidus sont observés immédiatement après la remise à l'air. L'ajout de l'étape de retrait OPL en oxygène retarde la croissance des résidus de moins de

3 h. On constate que l'on reproduit sur pleine plaque TiN le phénomène de croissance de résidus observé pour les procédés de gravure contacts sur des plaques avec motifs.

b) Effet des étapes du procédé de gravure sur la surface du TiN

Pour déterminer le rôle respectif des étapes en plasmas fluorocarbonés et du retrait en plasma d'oxygène, nous avons séquencé ce procédé et analysé la composition de la surface du TiN après l'exposition à chacune de ces étapes. Les compositions obtenues de la surface du TiN sont résumées dans le tableau V-1. Nous utiliserons comme référence à cette étude, les analyses XPS de la surface du TiN vierge présentées au Chapitre II.C.3.

Tableau V-1: Composition de la surface du TiN obtenue par analyse XPS à angle de collection de 23,75° pour chaque condition étudiée

Condition de l'analyse XPS	N (%)	Ti (%)	O (%)	C (%)	F (%)
TiN référence	29	31	29	17	2
Étapes de plasmas fluorocarbonés (FC)	8	17	31	21	23
FC + étape de retrait en O ₂ (O ₂)	3	23	49	11	14

(1) Composition du TiN après exposition aux étapes en plasmas fluorocarboné

Après l'exposition aux étapes du procédé en plasmas fluorocarboné (FC), la surface de TiN est constituée de titane (17 %), d'azote (8 %), d'oxygène (31 %), de fluor (23 %) et de carbone (21 %). On observe les mêmes caractéristiques que pour les analyses XPS du TiN faites sur l'équipement TEL précédemment. Ainsi on observe (cf. figure V-17) :

- une importante augmentation de fluor après l'exposition aux plasmas fluorocarbonés caractérisée par la présence de liaisons TiF à 460,5 eV
- que la surface reste fortement oxydée par rapport à l'échantillon de référence comme le montre le spectre de l'élément Ti2p
- que la proportion d'azote a fortement diminué comme le montre le spectre de l'élément N1s
- l'apparition d'une contribution sur le spectre de l'élément N1s située à 402 eV et associée aux liaisons N-H [H.Fuk2004]
- La présence d'éléments TiO_xF_y en surface du TiN qui pourrait correspondre à la présence de résidus en surface

Ces analyses étant réalisées de manière *ex-situ*, les échantillons sont exposés à l'atmosphère pendant la préparation et le transfert entre la chambre de gravure et l'enceinte de l'XPS au minimum durant 1 h. Ainsi la surface observée peut être oxydée, polluée par du carbone présent dans l'environnement et présente des résidus en surface comme le montrent les observations SEM. Ces informations doivent être prises en compte dans l'analyse des spectres et des pourcentages obtenus. La concentration importante de fluor observée en surface peut expliquer la croissance quasi-instantanée de résidus observée après gravure.

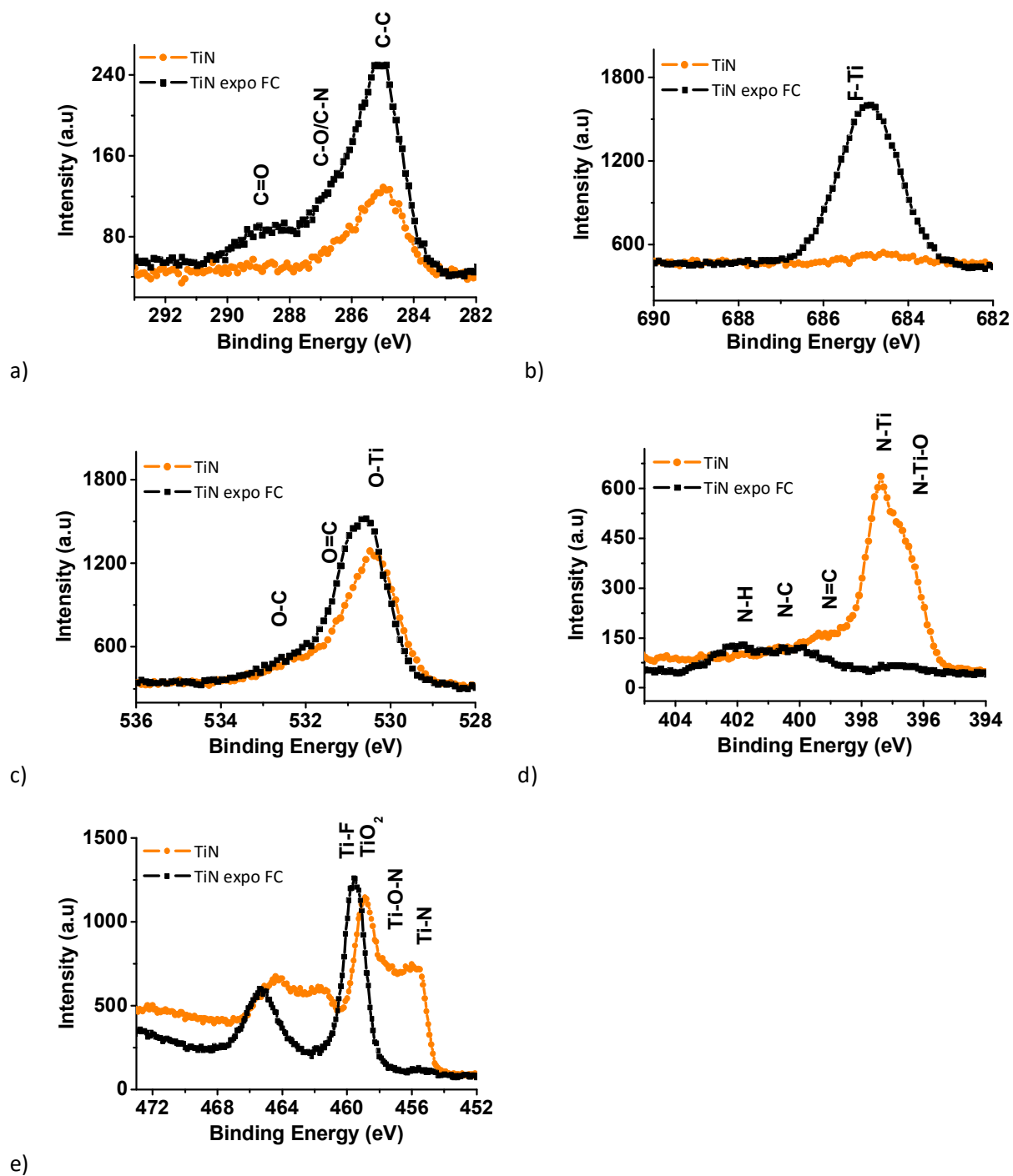


Figure V-17 : Spectres des éléments a) C1s, b) F1s, c) O1s, d) N1s, e) Ti2p obtenus par analyses XPS de la surface du TiN référence et exposé aux étapes de plasmas fluorocarbonés de fin du procédé de gravure de contacts

(2) Composition du TiN après l'étape de retrait en oxygène

Après l'ajout de l'étape de retrait OPL *in-situ* en plasma d'oxygène, la concentration de carbone et de fluor décroît significativement passant respectivement pour chaque élément de 23 à 14 % et de 21 à 11% (cf. tableau V-1). Le spectre de la composante Ti2p montre que la surface du TiN est fortement oxydée et consiste principalement en une couche de TiO₂ comme l'illustre la présence d'un seul pic à 458 eV attribué aux liaisons entre le titane et l'oxygène. Ces observations sont confirmées par le très faible pourcentage d'azote constaté en surface (environ 3 %) et par la quasi absence sur les spectres des composantes N1s et Ti2p de pics associés aux liaisons N-Ti et N-O-Ti. La même tendance est observée sur le spectre de la composante O1s avec la présence d'un pic principal à 530,5 eV associé aux liaisons entre l'oxygène et le titane (cf. figure V-19). De plus, les spectres des éléments C1s et N1s confirment le substantiel retrait des éléments carbonés et des éléments associés aux éléments CN qui sont observés après l'exposition aux plasmas fluorocarbonés. Ces résultats montrent que l'étape de retrait OPL en oxygène permet une déplétion des éléments carbonés et fluorés présents en surface et dans le même temps entraîne une importante oxydation de la surface du TiN (cf. figure V.19). Ils confirment les propriétés de nettoyage des plasmas à base d'oxygène. En adéquation avec de précédentes études, le retrait du carbone et du fluor peut s'expliquer par la formation de produits volatils tels que CO, CO₂ ou COF_x par l'interaction entre les radicaux d'oxygène présents dans le plasma et les éléments de carbone et fluor en surface [Y.Kim1998]. La réduction de la concentration en fluor provoquée par l'étape de retrait OPL en oxygène peut expliquer le retard sur la croissance des résidus (un phénomène de croissance plus lent).

Ces observations concernant le retard sur la croissance des résidus sont en adéquation avec les résultats obtenues par N. Posseme et al. .En effet, ils rapportent que les plasmas d'oxygène permettent de retarder la croissance des résidus de moins de 3 h [N.Pos2010, N.Pos2011]. En dépit de la présence de l'étape en plasma d'oxygène, les résidus croissent toujours trop rapidement par rapport à la contrainte de temps d'enchaînement établie en industrie à 7 h pour la fabrication des contacts.

Dans cette section, nous avons vu que les étapes en plasmas fluorocarbonés initiaient une croissance instantanée de résidus en surface caractérisée par la formation importante de liaisons Ti-F en surface. L'étape de retrait OPL en oxygène permet de réduire la concentration de fluor en surface par un processus d'oxydation de la surface du TiN à travers la formation d'une couche de TiO₂. Ce processus est analogue à celui décrit dans les différentes études menées dans le domaine du BEOL et confirme que cette étape de retrait OPLa le même impact que les traitements post-gravure en oxygène.

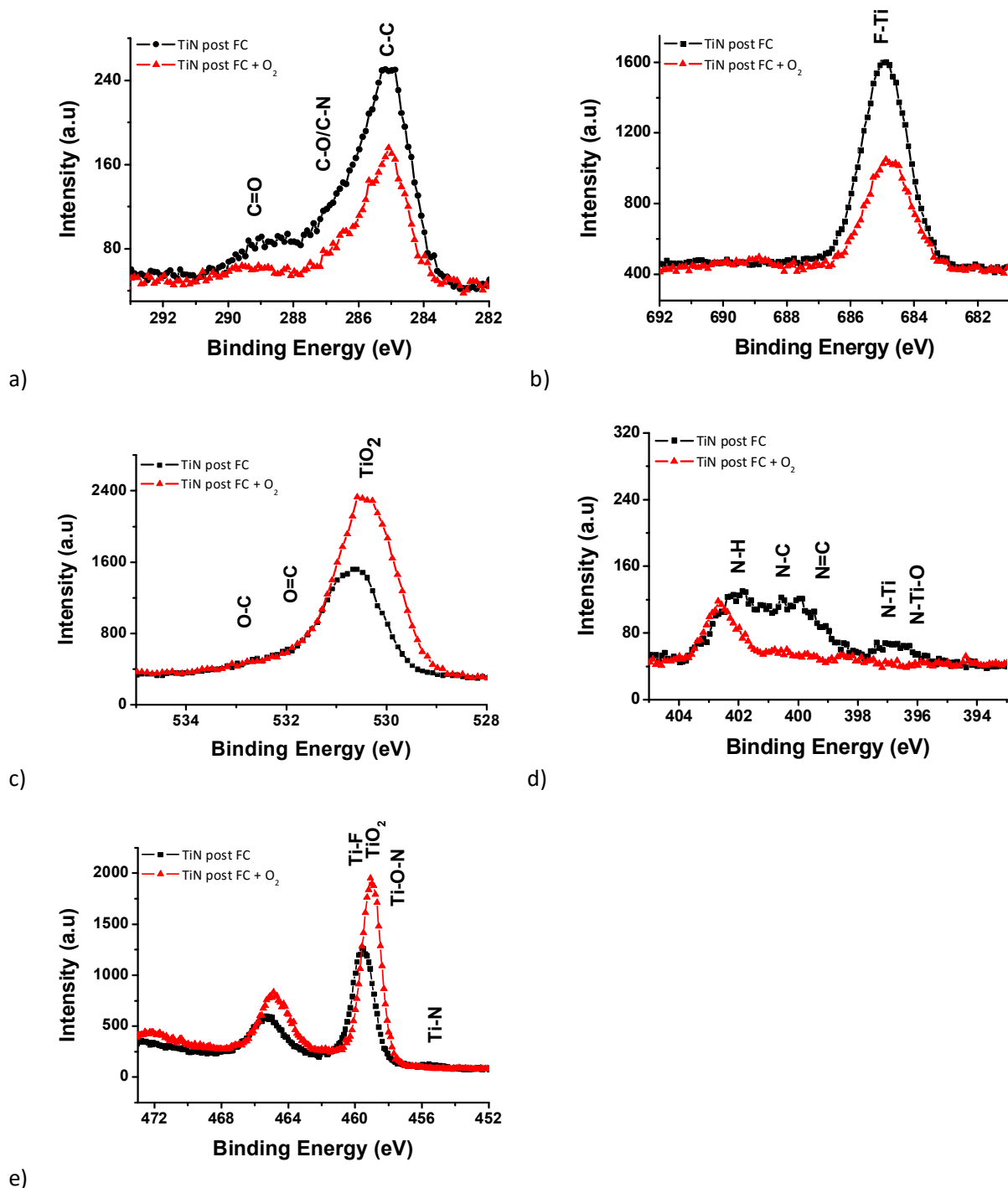


Figure V-19 : Spectres des éléments a) C1s, b) F1s, c) O1s, d) N1s, e) Ti2p obtenus par analyses XPS de la surface du TiN après exposition aux étapes de plasmas fluorocarbonés et après exposition aux étapes de plasmas fluorocarbonés et de l'étape de retrait en O₂

3. Evaluation des traitements in-situ post gravure en plasma CH_4/N_2 après les étapes de plasmas fluorocarbonés

Nous avons vu en préambule de ce chapitre que dans le cadre des études menées sur les procédés de gravure dans les niveaux du BEOL, des PET à base d'éléments carbonés avaient été développés. Ces PET de CH_4/N_2 ont montré une efficacité supérieure aux PET oxydants (O_2) ou réducteurs (N_2 , H_2) en repoussant la croissance des résidus à plus de 24 heures après la gravure des interconnexions. Nous nous proposons dans la suite d'évaluer et de caractériser les PET en CH_4/N_2 comme solutions pour limiter la croissance des résidus.

a) Effet du traitement post gravure en plasma CH_4/N_2 sur la cinétique de croissance des résidus

Nous avons vu que les résidus croissent instantanément après une exposition aux étapes en plasmas fluorocarbonés. Pour déterminer l'effet de l'application d'un PET *in-situ* en CH_4/N_2 sur la cinétique de croissance des résidus, nous avons appliqué ce PET de manière *in-situ* après une exposition aux étapes de plasmas fluorocarbonés. La figure V-20 montre les inspections SEM de la surface de TiN réalisées pour des temps de 2 et 7 h après l'exposition à cette séquence. On peut constater la présence de résidus en surface 7 h après l'exposition. On constate que ce type de traitement post gravure est aussi efficace que les plasmas de retrait en oxygène pour retarder la croissance des résidus. Ainsi, on peut noter que la croissance des résidus observée est bien plus rapide que celle rapportée dans les études BEOL, où ils rapportent un retard sur la croissance des résidus de plus de 24 h. Cette expérience montre l'intérêt de ce type de PET dans le cadre d'une intégration dit « Si_3N_4 last » où l'étape de retrait de l'OPL est réalisée avant la gravure de la couche d'arrêt de Si_3N_4 . Cependant, les résidus apparaissent moins de 7 h après l'étape de gravure en plasma FC, ce qui est inférieur à la contrainte de temps imposée dans l'industrie.

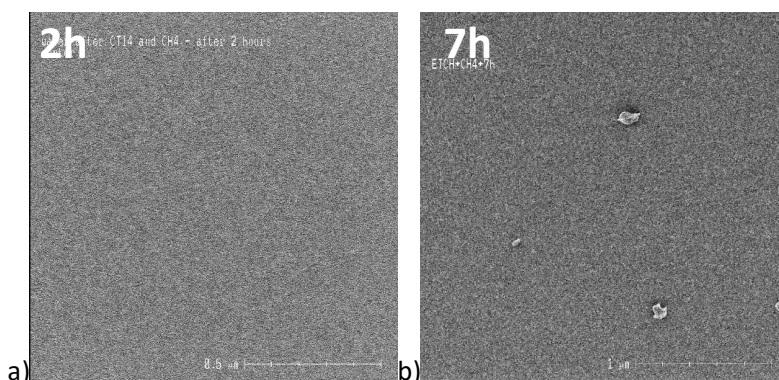


Figure V-20 : Observation SEM de la surface de TiN exposé aux étapes de plasmas fluorocarbonés suivi d'une étape in-situ de plasma CH_4/N_2 . a) directement après exposition b) 7 h après exposition

b) Effet du PET CH₄/N₂ *in-situ* sur la surface du TiN après exposition aux étapes de plasmas fluorocarbonés

Tableau V-2 : Composition de la surface du TiN obtenue par analyse XPS à un angle de collection de 23,75° pour chaque condition étudiée

Condition de l'analyse XPS	N (%)	Ti (%)	O (%)	C (%)	F (%)
TiN reference	29	31	29	17	2
Étapes de plasmas fluorocarbonés (FC)	8	17	31	21	23
FC + PET CH₄/N₂	10	12	15	32	32

Pour déterminer les mécanismes conduisant au retard constaté entre 2 et 7 h sur la croissance des résidus, nous avons analysé par XPS une plaquette de TiN exposée à ces conditions. Quand la surface du TiN est exposée aux plasmas fluorocarbonés suivis directement d'un PET *in-situ* en chimie CH₄/N₂, on observe une forte augmentation de la concentration en carbone et en fluor par rapport à la surface du TiN exposée seulement aux plasmas fluorocarbonés. Ainsi, les concentrations de carbone et de fluor passent respectivement pour chaque élément de 21 à 32 % et de 23 à 32 % (cf. [tableau V-2](#)). Cette tendance est confirmée sur le spectre de l'élément C1s qui montre une augmentation des pics associés aux liaisons C-C et C-N ou C-O, tandis que le pic associé aux liaisons C=O reste constant après l'ajout du PET CH₄/N₂ (cf. [figure V-21](#)). Le fort pourcentage de carbone observé confirme le dépôt d'éléments carbonés en surface avec l'application du PET en CH₄/N₂. L'observation du spectre de l'élément N1s indique que l'azote est principalement lié avec le carbone à travers la formation de liaisons N=C (399,5 eV) et N-C (400,5 eV) (cf. [figure V-21](#)). Cette augmentation significative du pic associé aux liaisons N-C peut refléter un phénomène de passivation de la surface du TiN à travers la formation d'une couche d'éléments CN. La composante observée à 402 eV sur le spectre et associée aux liaisons N-H (dans le cadre d'éléments NH₄⁺) est toujours observée mais sa contribution n'évolue pas par rapport à l'échantillon exposé seulement aux chimies fluorocarbonées.

Cette passivation entraîne un écrantage de la surface qui se traduit sur les spectres Ti2p et O1s par une importante diminution de la concentration du titane et de l'oxygène passant respectivement de 17 à 12 % et de 31 à 15 %. Toutefois, la principale source de la décroissance de la concentration en oxygène est attribuée à une réoxydation moins importante du TiN due à la présence d'une couche d'éléments CN en surface. D'un autre côté, le pic associé aux liaisons F-Ti sur le spectre de l'élément F1s augmente fortement après l'exposition au plasma de CH₄/N₂ (cf. [figure V-21](#)). Ce résultat indique que le pourcentage de fluor incorporé à la surface augmente après l'ajout d'un plasma CH₄/N₂ et suggère que les parois du réacteur sont potentiellement une source de fluor durant la réalisation du PET CH₄/N₂. L'autre explication à cette augmentation consisterait en un effet de passivation initié par le dépôt carboné sur la désorption du fluor emprisonnant le fluor en surface [N.Pos2011]. Nous avons vu dans les mécanismes de croissance décrits auparavant que l'interaction entre l'humidité et les composés TiO_xF_y était primordiale dans la formation des résidus. Dans le cas d'un PET CH₄/N₂, il va y avoir une compétition entre le dépôt carboné qui tend à limiter cette interaction et la proportion de liaisons TiF formée en plus par l'éjection d'éléments issus des parois. Ceci pourrait expliquer l'efficacité proche entre le PET O₂ et PET CH₄/N₂.

Ces analyses confirment que les plasmas de CH_4/N_2 permettent un dépôt d'éléments carbonés en surface. Ce dépôt pourrait permettre de réduire l'interaction entre les molécules H_2O et les composés fluorés en limitant la diffusion des molécules de H_2O vers la surface. Ces analyses ont mis en évidence une probable interaction entre les plasmas de CH_4/N_2 et les parois du réacteur conduisant à un relargage de fluor au sein du plasma. Cette éjection d'éléments fluorés des parois entraîne une forte concentration de TiF en surface qui initie une perte en efficacité de ce type de PET pour limiter la croissance des résidus. Toutefois, ces résultats montrent que ce type de traitement post gravure est efficace pour retarder modérément la croissance des résidus initiés par les étapes de plasmas fluorocarbonés.

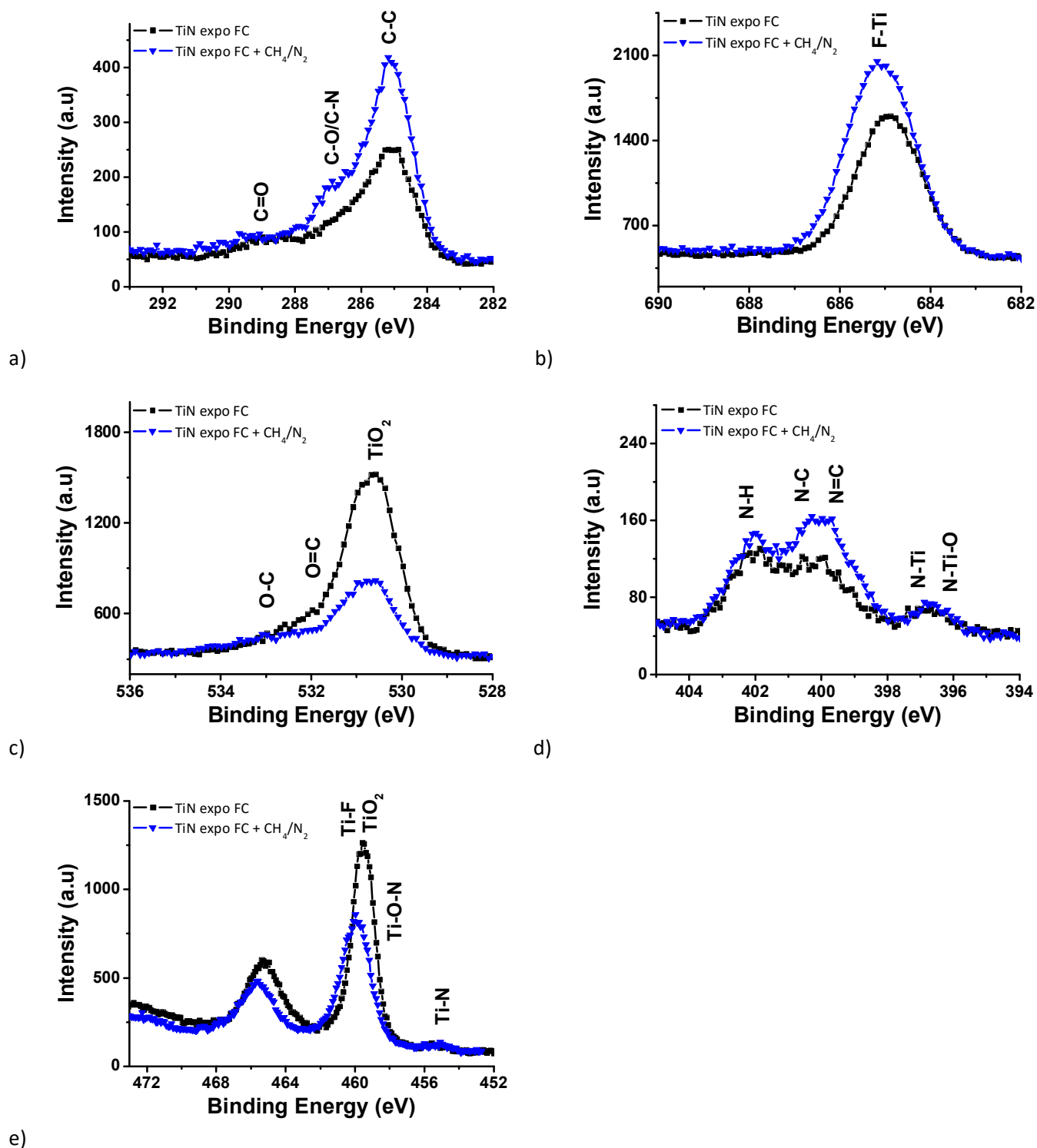


Figure V-21 : Spectres des éléments a) C1s, b) F1s, c) O1s, d) N1s, e) Ti2p obtenus par analyses XPS de la surface du TiN après exposition aux étapes de plasmas fluorocarbonés et après exposition aux étapes de plasmas fluorocarbonés et de l'étape de plasma CH_4/N_2

4. Evaluation des traitements in-situ post gravure en plasma de CH_4/N_2 dans les procédés de gravure des contacts après l'étape de retrait en plasma O_2

Dans cette partie, nous allons étudier l'impact de l'ajout d'un PET CH_4/N_2 au procédé de gravure des contacts. La séquence du procédé de gravure des contacts est constituée des étapes en plasmas fluorocarbonés et de l'étape de retrait OPL en oxygène. Nous avons vu que l'étape de retrait OPL agissait comme un traitement post gravure sur la cinétique de croissance des résidus. Ainsi, on peut se demander de quelle manière la succession de ces deux traitements post gravure va agir sur le phénomène de croissance des résidus. Dans un premier temps, nous étudierons l'effet de cette succession sur la cinétique de croissance des résidus à travers des observations SEM de la surface. Dans un second temps, l'effet de cette succession sur la surface du TiN sera étudié à travers des analyses XPS.

a) Effet de l'ajout du PET CH_4/N_2 après l'étape de retrait en O_2 sur la cinétique de croissance

La figure V-22 montre les observations SEM de la surface du TiN réalisées après l'ajout du PET CH_4/N_2 aux étapes de plasmas fluorocarbonés et de retrait en oxygène et ce directement après l'exposition et pour des temps de 7 h et 20 h. On observe que la croissance des résidus est retardée entre 7 h et 20 h, ce qui est supérieur à la contrainte de temps établie dans la fabrication des contacts.

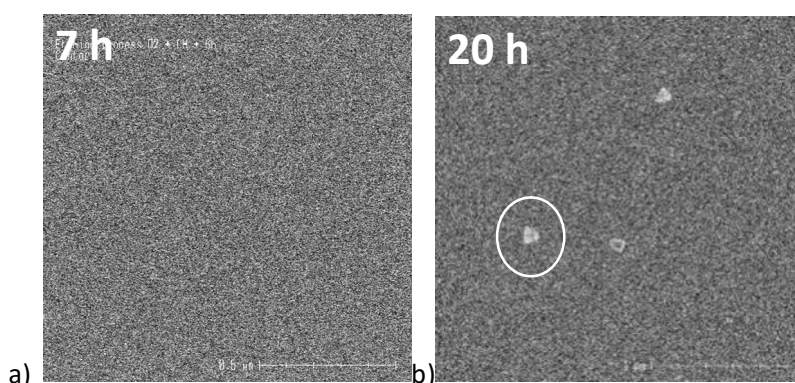


Figure V-22 : Observation SEM de la surface de TiN exposé aux étapes de plasmas fluorocarbonés, de retrait en O_2 et suivi d'une étape in-situ de plasma CH_4/N_2 . a) 7 h après exposition b) 20 h après exposition

Nous avons vu que l'application seule d'un PET CH_4/N_2 après les étapes de plasmas fluorocarbonés entraînait un retard de 3 à 7 h sur la croissance des résidus. On constate que la présence d'une étape en plasma d'oxygène avant l'exposition à un plasma en CH_4/N_2 améliore l'efficacité du traitement de CH_4/N_2 sur la cinétique de croissance des résidus.

b) Effet de l'ajout du PET CH₄/N₂ après l'étape de retrait en O₂ sur la composition de surface du TiN

Tableau V-3 : Composition de la surface du TiN obtenue par analyse XPS à un angle de collection de 23,75° pour chaque condition étudiée

Condition de l'analyse XPS	N (%)	Ti (%)	O (%)	C (%)	F (%)
TiN référence	29	31	29	17	2
FC + étape de retrait en O ₂ (O ₂)	3	23	49	11	14
FC + O₂ + PET CH₄/N₂	13	13	26	30	19

Des analyses XPS de la surface du TiN sont réalisées environ 1 h après l'ajout d'un plasma *in-situ* de CH₄/N₂ à la séquence constituée des étapes en plasma fluorocarboné et de retrait de l'OPL en oxygène. Comparé à la composition de la surface du TiN obtenue après l'étape de retrait OPL en oxygène, ces analyses montrent (cf. tableau V-3) :

- une importante augmentation de la concentration en éléments carbonés, passant de 11 à 30 %
- une légère augmentation de la concentration en fluor passant de 14 à 19 %

Auparavant, nous avons vu que l'ajout d'un plasma *in-situ* de CH₄/N₂ directement après les étapes de plasmas fluorocarbonés entraînait une augmentation de la concentration du fluor en surface du TiN. On constate également dans cette expérience une augmentation de la concentration en fluor après l'application du PET CH₄/N₂ qui semble confirmer une interaction entre le plasma CH₄/N₂ et les parois du réacteur entraînant un relargage de fluor dans le réacteur.

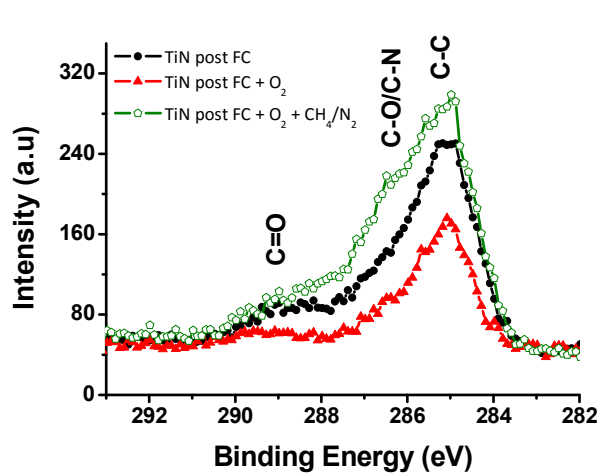
Le spectre de l'élément N1s montre que les pics associés aux liaisons entre le carbone et l'azote (N-C et N=C) augmentent fortement, tandis que le pic associé aux liaisons N-H reste constant (cf. figure V-23). Le spectre de l'élément F1s présente un pic principal associé aux liaisons F-Ti avec une intensité plus importante par rapport à l'étape de retrait en oxygène. L'analyse du spectre de Ti2p montre que la composante associée aux liaisons Ti-O décroît significativement par rapport à l'étape précédente de retrait OPL (cf. figure V-23). Cette décroissance peut être due à un phénomène d'écrantage par la couche d'éléments CN formée en surface ou à un phénomène de désoxydation de la surface en TiO₂ initiée par les éléments d'hydrogène, de carbone et d'azote contenus dans les plasmas de CH₄/N₂.

En effet, la consommation de l'oxygène peut se faire par réaction avec le carbone pour former des produits volatiles de type CO ou COF_x ou par nitruration de l'oxyde de titane par la réaction suivante :

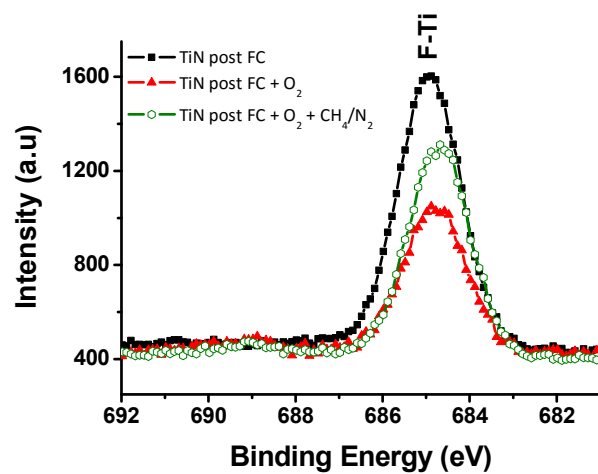


Il est bien connu que l'hydrogène a une forte affinité avec l'oxygène. Cette affinité entraîne la formation d'hydroxydes et de molécules d'eau en surface du TiO₂, participant au phénomène de désoxydation du TiN. Ces réactions se vérifient par la résurgence de liaisons N-Ti et N-Ti-O sur le spectre de l'élément N1s après l'exposition au plasma CH₄/N₂. Toutefois, cette résurgence des éléments TiN et TiON est peu visible sur le spectre de l'élément Ti2p. En effet, l'intensité importante du pic principal associé aux éléments TiO₂ et TiF_x masque l'augmentation de l'intensité des pics associés aux éléments TiN et TiON.

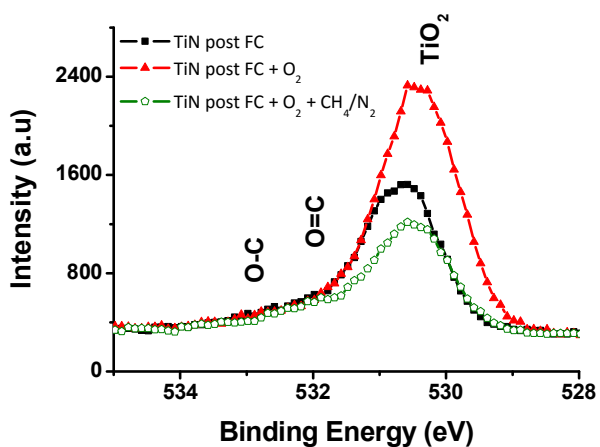
Ces résultats démontrent que la succession d'une étape en plasma d'oxygène et d'un plasma CH_4/N_2 après les étapes en plasmas fluorocarbonés permet de retarder considérablement le phénomène de croissance des résidus. En comparant avec le TiN exposé seulement aux plasmas fluorocarbonés, cette succession réduit légèrement le pourcentage du fluor en surface du TiN passant de 23 à 19 % et présente une plus importante passivation carbonée sous la forme de liaisons N-C. On peut conclure que l'étape de retrait en oxygène permet de réduire la concentration du fluor tandis que le plasma de CH_4/N_2 permet le dépôt d'une couche carbonée en surface. Toutefois les mécanismes sous-jacents à l'augmentation du fluor en surface initié par les plasmas CH_4/N_2 et le rôle exact du plasma d'oxygène dans cette succession de plasma restent à définir. Nous proposons dans la suite d'étudier l'effet de l'état des parois dans la succession des plasmas d'oxygène et de CH_4/N_2 .



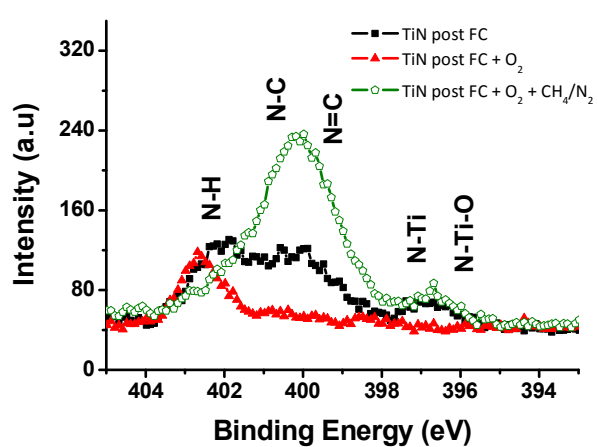
a)



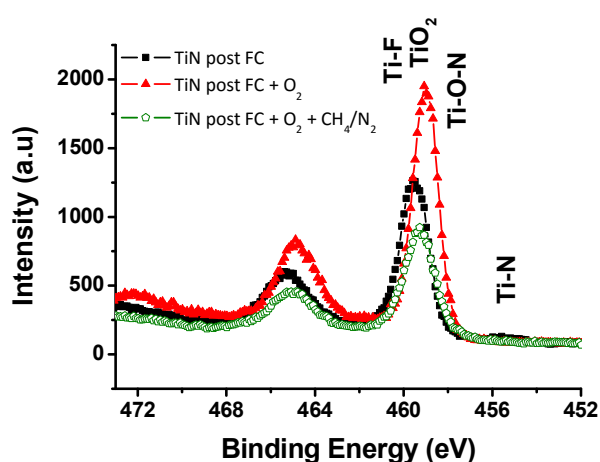
b)



c)



d)



e)

Figure V-23 : Spectres des éléments a) C1s, b) F1s, c) O1s, d) N1s, e) Ti2p obtenus par analyses XPS de la surface du TiN après l'exposition aux étapes de plasmas fluorocarbonés, après l'étape de retrait en O₂ du procédé de gravure des contacts et après l'ajout d'un plasma in-situ de CH₄/N₂ aux procédés de gravure des contacts.

5. Effet des parois du réacteur de gravure sur l'efficacité des PET

Nous avons vu que l'efficacité du PET CH_4/N_2 pour ralentir la croissance des résidus dépend de la présence ou non de l'étape de retrait en oxygène. Ainsi, la présence d'un plasma d'oxygène avant l'application du PET CH_4/N_2 permet de retarder la cinétique de croissance des résidus. De plus, nous avons vu que l'addition du PET CH_4/N_2 provoque une augmentation de la concentration en fluor en surface du TiN. Cette augmentation pourrait expliquer la plus faible efficacité des traitements en plasma CH_4/N_2 dans le cas où ils ne sont pas précédés de l'étape de retrait OPL en O_2 . Pour expliquer cette augmentation, nous avons émis l'hypothèse que les plasmas de CH_4/N_2 pouvaient recycler le fluor présent sur les parois du réacteur et de ce fait interagir avec la surface du TiN.

Les plasmas d'oxygène sont communément utilisés en microélectronique pour nettoyer les éléments fluorocarbonés présent sur les parois des réacteurs à la fin des procédés de gravure. Il se pourrait que l'étape de retrait de l'OPL en oxygène tienne un rôle de nettoyage des parois dans l'efficacité observée de la succession des plasmas d'oxygène et de CH_4/N_2 . Ainsi, l'état des parois des réacteurs de gravure pourrait être un facteur déterminant dans le mécanisme de croissance des résidus. En effet, toute source de fluor est susceptible d'entraîner la formation de liaisons TiF_x en surface et par conséquent d'entraîner une croissance de résidus.

Pour déterminer le rôle des parois du réacteur dans l'efficacité de la succession de l'étape de retrait en oxygène et du PET CH_4/N_2 , nous avons réalisé une expérience schématisée sur la figure V-24. Cette expérience consiste à réaliser des analyses XPS et SEM de la surface du TiN après l'avoir exposé aux étapes de plasmas fluorocarbonés, de retrait OPL en oxygène et du PET en plasma CH_4/N_2 . Cependant l'étape de retrait OPL en oxygène est réalisée sans la présence de la plaquette de TiN dans la chambre de gravure. Par la suite, cette étape sera nommée « *O₂ cleaning* » pour la différencier de l'étape de retrait OPL en O_2 réalisée en présence d'une plaquette de TiN. Dans ce cas, le PET CH_4/N_2 est réalisé dans un réacteur aux parois considérées propres car le plasma d'oxygène qui le précède nettoie les parois de la chambre de gravure mais pas la surface du TiN.

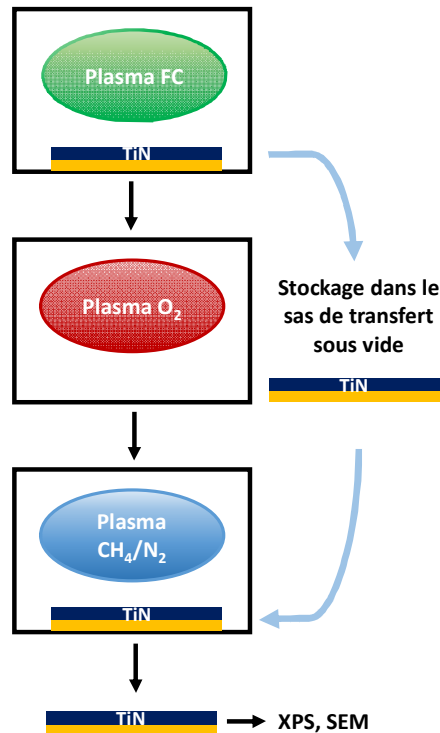


Figure V-24 : Schématisation de l'expérience de l'effet du nettoyage des parois du réacteur de gravure en plasma d'O₂ sur l'efficacité du PET CH₄/N₂.

Précédemment dans ce chapitre nous avons analysé la surface d'un TiN exposée aux étapes de plasmas fluorocarbonées et suivi directement du PET CH₄/N₂. Cette analyse représentera le cas où le PET CH₄/N₂ est réalisé avec des parois de réacteur contaminées en éléments fluorocarbonées. De ce fait, nous pouvons décorrélérer les effets du plasma d'oxygène sur les parois du réacteur et sur la surface du TiN dans les procédés de gravure contact suivis d'un traitement post gravure en plasma de CH₄/N₂.

a) Observations au microscope à balayage

Des observations au SEM de la surface de TiN, réalisées 15 h après l'ajout de la séquence « O₂ Cleaning » et du PET CH₄/N₂ aux procédés de gravure FC et nommé par la suite « *parois propres* » sont présentées figure V-25. De la même manière, une inspection SEM de la surface du TiN a été réalisée 15 h après l'ajout du PET CH₄/N₂ sans un nettoyage de la chambre au préalable et sera nommée par la suite « *parois non propres* ».

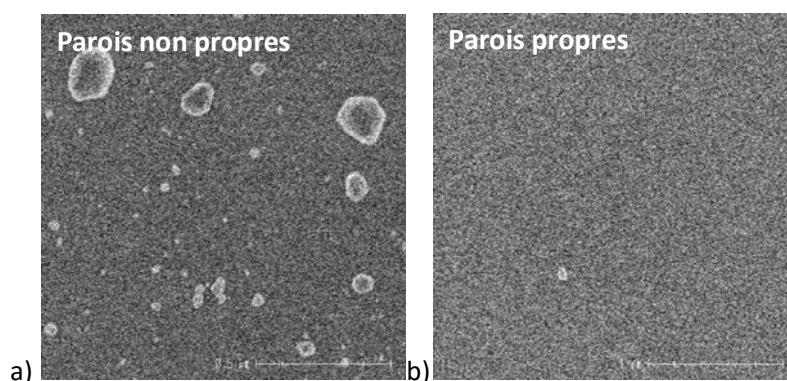


Figure V-25 : Inspections SEM en vue de dessus de la surface de TiN après 15 h a) pour un PET CH₄/N₂ réalisé avec des parois non propres b) pour un PET CH₄/N₂ réalisé avec des parois propres

On observe que lorsqu'un nettoyage en oxygène de la chambre est réalisé avant l'application du PET CH₄/N₂, nous avons une très faible présence de résidus. Tandis que lorsqu'aucune étape de nettoyage n'est présente avant l'application du PET CH₄/N₂, nous avons une forte présence de résidus en surface.

b) Analyse de la surface par XPS.

Les analyses XPS de l'échantillon de TiN exposé à la séquence de l'expérience « *parois propres* » sont présentées sur la figure V-26 et le tableau V-4. La composition et la forme des pics sont très similaires à celles observées pour un TiN exposé successivement aux étapes de plasmas fluorocarbonés, d'oxygène et du PET CH₄/N₂. Seuls les pics des éléments O1s et Ti2p montrent une légère différence qui indique une plus faible oxydation du TiN quand la plaquette de TiN n'est pas exposée au plasma d'oxygène. La similarité de la forme des pics des éléments F1s, C1s et N1s démontre que la réduction du fluor constatée dans les deux cas est principalement due au nettoyage des parois du réacteur initié par le plasma d'oxygène plutôt qu'au retrait d'éléments fluorés en surface du TiN. En comparant avec la condition où le PET CH₄/N₂ est réalisé directement après les étapes FC, on observe que le pic associé aux liaisons C-C/C-H est principalement dû au dépôt de carbone engendré par les étapes de plasma FC et du PET CH₄/N₂. Toutefois, il n'est pas exclu que ce carbone provienne en partie des parois du réacteur s'il n'y a pas de plasma O₂ avant le plasma CH₄/N₂.

Tableau V-4 : Composition de la surface du TiN obtenue par analyse XPS à un angle de collection de 23,75° pour chaque condition étudiée

Condition de l'analyse XPS	N (%)	Ti (%)	O (%)	C (%)	F (%)
TiN référence	29	31	29	17	2
FC + PET CH ₄ /N ₂	10	12	15	32	32
FC + O ₂ + PET CH ₄ /N ₂	13	13	26	30	19
FC + O ₂ chamber cleaning + CH ₄ /N ₂ PET	14	10	18	36	22

Pour conclure, on a pu voir que le plasma de retrait de l'OPL en oxygène permettait :

- **de réduire la concentration de fluor en surface du TiN**
- **l'oxydation du TiN en surface**
- **de réaliser un nettoyage des parois de la chambre**

Ces effets permettent d'augmenter l'efficacité du PET en CH_4/N_2 à travers une réduction de la concentration du fluor en surface du TiN et sur les parois du réacteur.

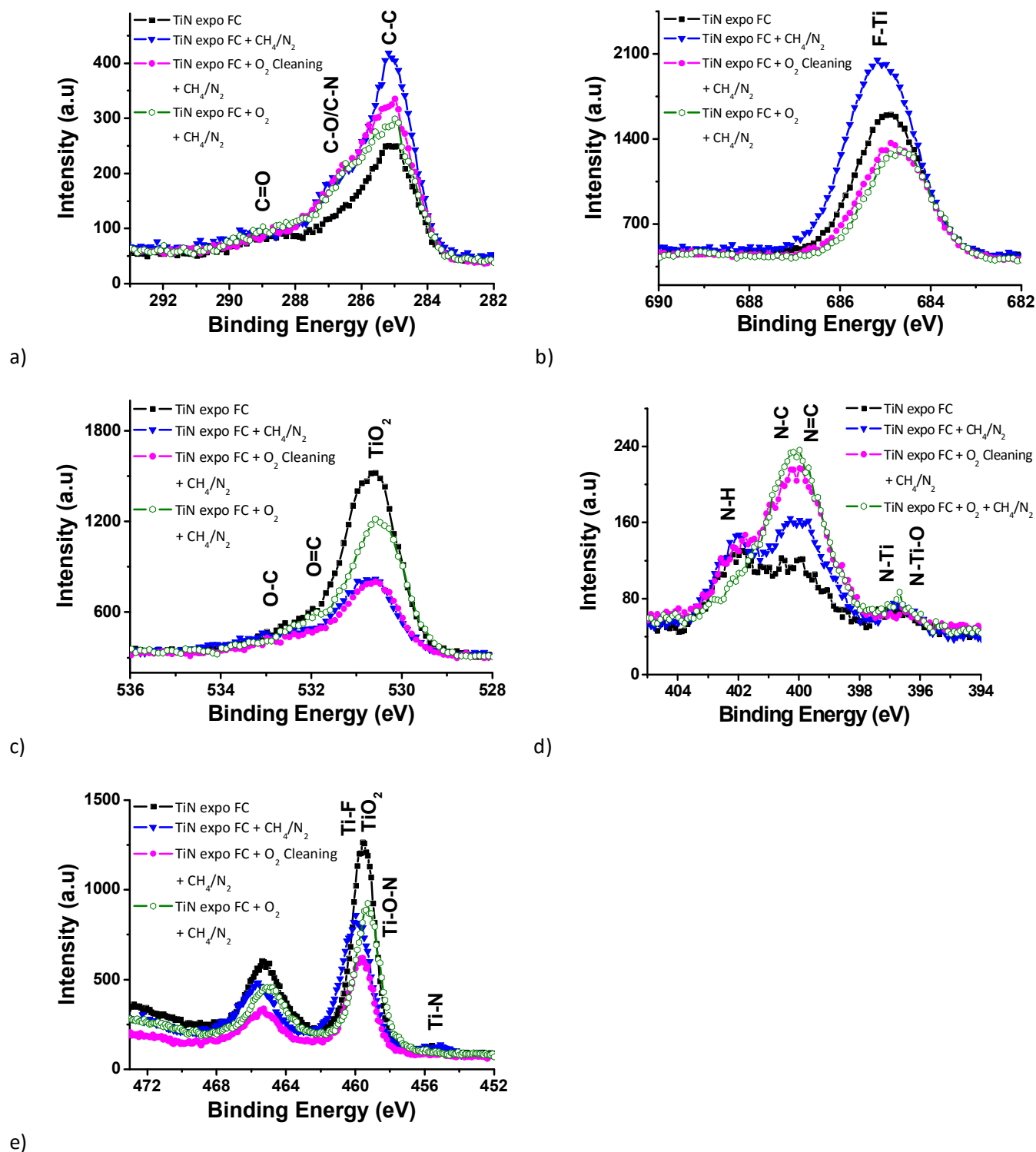


Figure V-26 : Spectres des éléments a) C1s, b) F1s, c) O1s, d) N1s, e) Ti2p obtenus par analyses XPS de la surface du TiN après l'exposition aux séquences de plasmas FC, FC + CH₄/N₂, FC + O₂ cleaning + CH₄/N₂ et FC + O₂ + CH₄/N₂.

D. Etude sur l'intégration des PET en gravure contact

1. Protocole expérimental de l'évaluation des traitements post gravure à STMicroelectronics

Auparavant, nous avons étudié sur des pleines plaquettes de TiN les effets des traitements post gravure de CH_4/N_2 sur la cinétique de croissance des résidus. Nous avons vu que la présence d'une étape de retrait OPL en plasma d'oxygène conditionne fortement l'efficacité de ce type de traitement post gravure. En outre nous avons vu que l'environnement des plaquettes modifie fortement la cinétique de croissance des résidus. Dans l'optique d'une intégration de ce type de PET au procédé de gravure des contacts à STMicroelectronics, nous nous proposons d'évaluer leur efficacité sur des plaquettes contenant l'architecture complète de l'empilement du contact. Pour cela, nous avons établi un protocole expérimental pour évaluer l'effet des PET dans un cas favorisant fortement le phénomène de croissance.

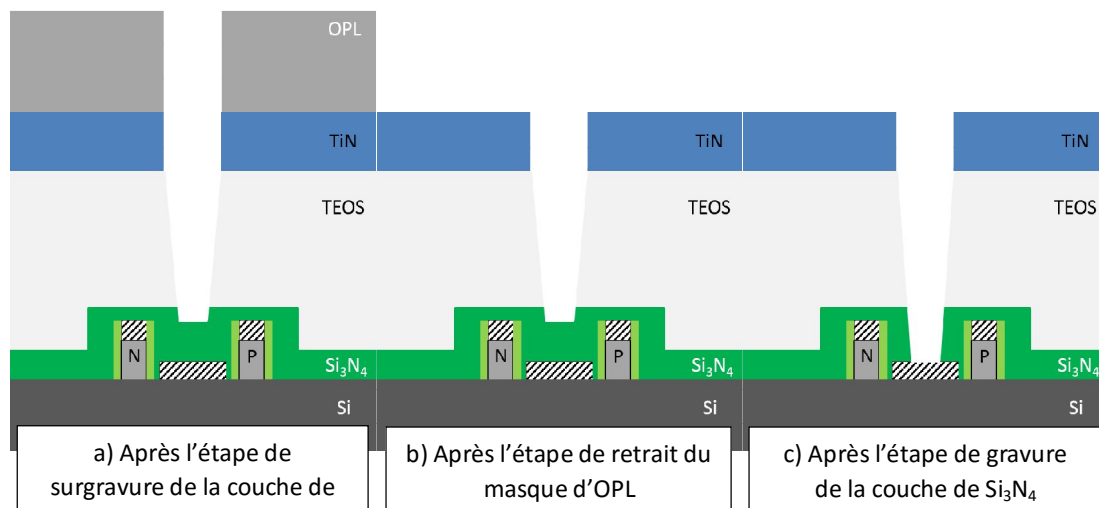


Figure V-27 : Schéma en vue de coupe du procédé de gravure nommé « *SiN last* » utilisé pour le test de PET sur des plaquettes avec des motifs de contacts. a) après l'étape de sur-gravure de la couche de TEOS (SiO_2) b) après l'étape de retrait du masque d'OPL c) après l'étape de gravure de la couche Si_3N_4

Pour cette étude, la séquence de gravure du procédé des contacts a été modifiée en réalisant l'étape de retrait du masque d'OPL avant la gravure de la couche d'arrêt de Si_3N_4 . Dans ce cas appelé « *SiN last* », le phénomène de croissance est favorisé par une présence plus importante de TiN en surface pendant l'étape de gravure de la couche Si_3N_4 , et l'étape de retrait OPL en plasma O_2 ne joue pas le rôle de PET puisqu'elle est suivie d'une étape avec un plasma fluorocarboné. Le descriptif complet de ce procédé est représenté sur la figure V-27. Après gravure, les plaquettes sont stockées dans des FOUP contenant des plaquettes gravées pour favoriser la croissance.

Ces études sont réalisées dans l'équipement de gravure TEL présenté dans le chapitre II-B-1. Contrairement à l'équipement de gravure LAM utilisé précédemment, cet équipement ne possède pas de ligne de gaz en CH_4 . Nous avons donc opté pour un gaz proche en propriété de passivation : le CO. Le détail partiel des procédés de PET utilisés est décrit ci-dessous.

2. Evaluation de l'effet des PET en gravure des contacts sur la cinétique de croissance des résidus

Dans cette étude, trois plaques avec l'empilement de contacts ont été exposées au procédé de gravure de contacts, suivi de manière *in-situ* par un traitement post gravure différent. Le détail de chaque traitement est décrit dans la suite.

Condition N°1 : TiN exposé au procédé de contact SiN last nommée référence par la suite

Condition N°2 : TiN exposé au procédé de contact SiN last suivi du PET O₂

Condition N°3 : TiN exposé au procédé de contact SiN last suivi du PET CO/N₂

Condition N°4 : TiN exposé au procédé de contact SiN last suivi du PET O₂ puis du PET CO/N₂

a) Efficacité des PET sur la croissance des résidus

Pour évaluer l'efficacité de chaque traitement post gravure, nous avons déterminé la cinétique de croissance des résidus dans le cas où aucun traitement n'est effectué après la gravure des contacts (Condition N°1). Dans cette condition nommée par la suite référence, on constate une croissance de voile métallique directement après la gravure et une présence de résidus d'au moins une centaine de nanomètres au bout de 7 h (cf. figure V-28). La présence de voiles après la gravure est due à l'utilisation du plasma COS/O₂ pour la gravure de l'OPL (cf. chapitre IV). On peut observer sur les images SEM que la présence de résidus est concentrée sur le bord de plaque, alors que le centre de la plaque est affecté par une présence de voiles (cf. figure V-28). Par la suite, l'efficacité des PET sera évaluée par rapport à la cinétique de croissance observée sur la condition référence.

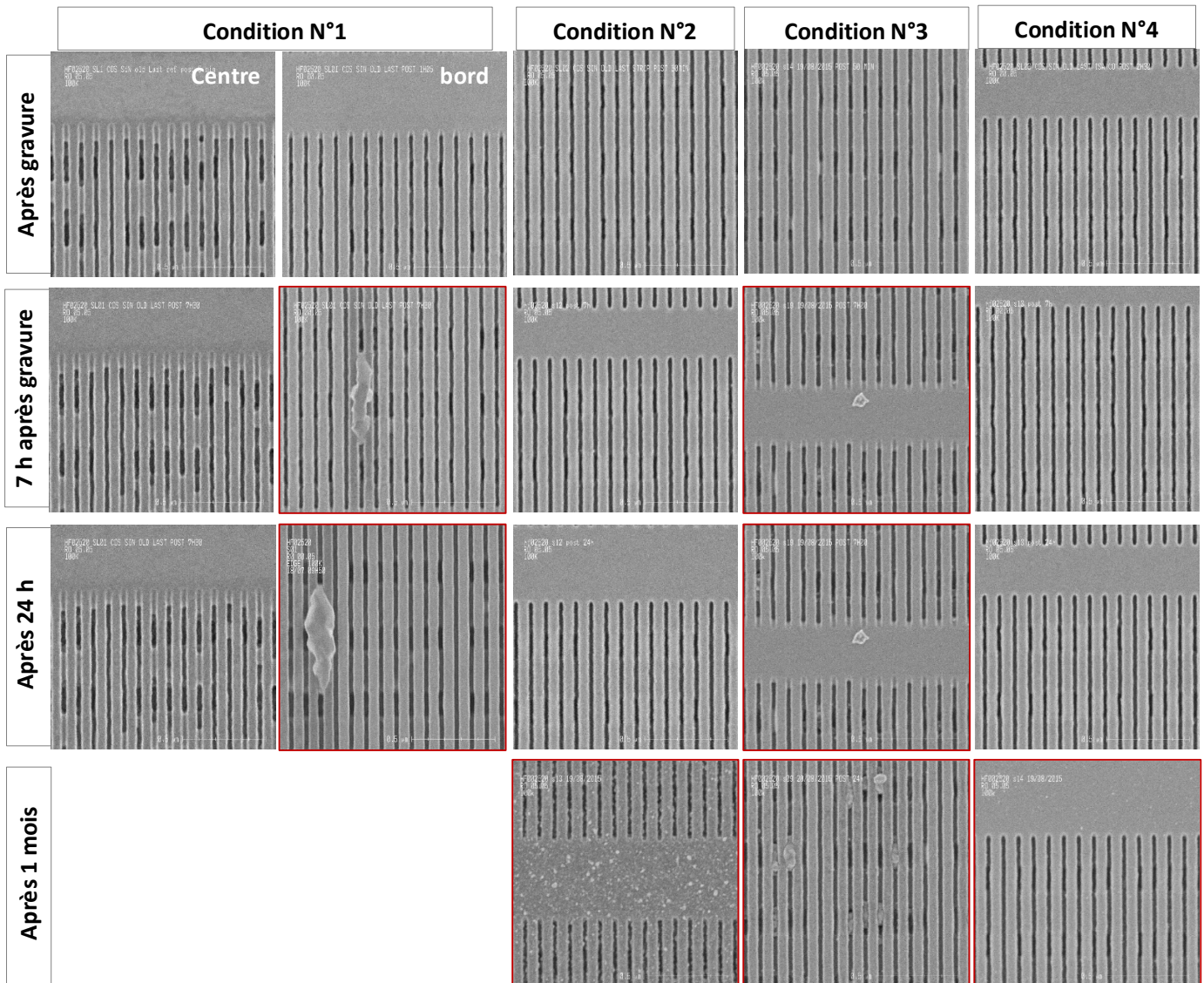


Figure V-28 : Observations SEM de la surface après le procédé de gravure des contacts « *SiN last* » avec et sans traitement post gravure à chaque fois pour des grossissements de 50 k et 100k en centre et en bord de plaquette.

Dans le cas où un PET O₂ est ajouté à la séquence du procédé de gravure, on constate sur les images SEM l'absence de résidus de taille importante en surface même après plusieurs semaines (cf. figure V-28). Il faut attendre un mois pour constater la présence de résidus de faibles dimensions (entre 2 et 20 nm) et de forte densité en surface (une centaine de résidus par μm^2). Cependant, on observe sur les flancs du masque dur en TiN une faible présence de cristallites juste après la gravure. Nous avons vu au chapitre III que dans ce type de procédé la pulvérisation du masque dur entraîne souvent un re-dépôt de titane sur les flancs. Ces résultats montrent une efficacité importante des traitements post gravure en oxygène pour limiter la croissance des résidus en surface. De plus, on peut noter l'absence de voiles métallique après cette exposition.

Dans le cas où un PET en plasma de CO/N₂ est ajouté à la séquence de procédé de gravure (condition n°3), on observe une croissance de résidus après seulement 7 h (cf. figure V-28). On constate d'ores et déjà directement après l'exposition aux plasmas une présence de voiles au-dessus des contacts. Par rapport à la condition de référence, ces voiles sont en plus faible densité. Ce n'est qu'au bout de 7 h de stockage à l'air ambiant que l'on observe une croissance de résidus d'une dizaine de nanomètres et de faible densité. La croissance de résidus se poursuit dans le temps et la densité des résidus devient très importante après 24 h. Ces résultats montrent que le PET de CO/N₂ utilisé seul n'est pas efficace pour limiter la croissance des résidus.

Lorsqu'on ajoute une succession *in-situ* d'un PET en plasma d'O₂ et d'un PET en plasma de CO/N₂ au procédé de gravure des contacts, on observe la présence de résidus en surface seulement après 1 mois (cf. figure V-28). Ces résidus ont une taille de quelques nanomètres et sont dispersés sur l'ensemble de la surface (une dizaine de résidus par μm^2). De la même manière que pour l'expérience avec le PET O₂, nous observons la présence de faibles cristaux sur les flancs du TiN après la gravure.

Notons que ces expériences indiquent que la croissance des voiles expliquée au chapitre précédent se fait probablement après la remise à l'air et que les PET peuvent également avoir un effet inhibiteur sur la croissance de ces voiles.

b) Discussion sur l'efficacité des PET O₂ et CO/N₂ sur des plaquettes avec des motifs

Trois traitements post gravure ont été testés dans des conditions industrielles et ont donné des résultats très prometteurs dans le cas du plasma seul d'O₂ et de la succession des plasmas O₂ et de CO/N₂. Le retard sur la croissance des résidus est mesuré à plusieurs semaines dans ces conditions. Des analyses XPS ont été réalisées 8 h après l'exposition à ces différentes conditions sur des pleines plaquettes de TiN. Les compositions de surface obtenues sur ces plaquettes de TiN sont présentées sur la figure V-29.

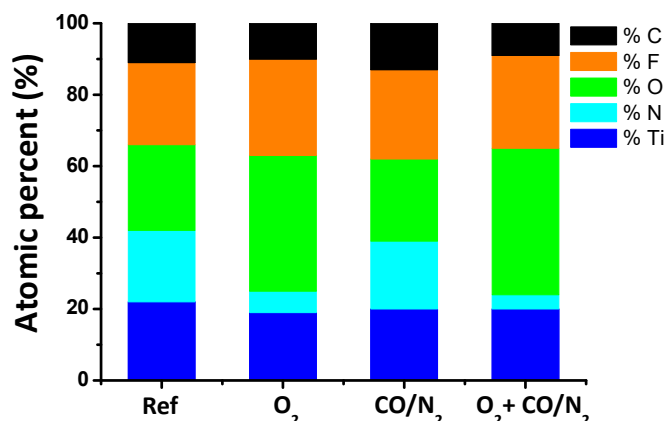


Figure V-29 : Composition de la surface pour les plaquettes de TiN exposé aux conditions N°1 à N°4

On peut voir que toutes les conditions présentent une concentration de fluor élevée d'environ 25 %. Ainsi, comme discuté précédemment, l'exposition à des chimies fluorées entraîne la formation importante de liaisons F-Ti (cf. section C). On peut noter que le PET CO/N₂ n'apporte que très peu de carbone en surface, respectivement 10 % pour la référence et 13 % après l'ajout du PET CO/N₂. Cela suggère que les conditions de ce plasma (ratio, pression, puissance, source et temps) ne sont pas favorables à un mode de dépôt et explique la très faible efficacité constatée. En effet, des analyses XPS réalisées sur des pleines plaques de TiN après une exposition à des chimies fluorocarbonées et à un PET CO/N₂ réalisée dans le réacteur de *Lam research* du CEA-Leti utilisé dans l'étude précédente ont montré un dépôt de carbone initié par l'étape de PET CO/N₂ de l'ordre de 5 %. L'étape de plasma en oxygène a un temps de procédé trois fois plus long que le temps du plasma CO/N₂. Des études sur les PET menée par Yann Mazel pour les procédés BEOL, montre qu'un plasma d'O₂ avec un temps de procédé équivalent à une séquence de PET constituée d'un plasma d'O₂ suivi d'un plasma CO/N₂ entraîne les mêmes modifications en surface du TiN et les mêmes résultats sur la cinétique de croissance des résidus. Cela est confirmé par la comparaison des compositions de surface entre la condition avec le PET O₂ et le PET O₂ + CO/N₂. En effet, on constate que leurs compositions de surface sont très proches, ce qui indique que l'ajout du PET CO/N₂ n'a que très peu d'influence sur la surface du TiN. Ainsi, le PET O₂ entraîne une forte oxydation du TiN et une très faible augmentation du fluor (environ 5 %) par rapport à la référence. Cette augmentation légère du fluor peut être due à un relargage du fluor des parois lors de son nettoyage par le PET O₂, comme vu auparavant (cf. section C). Toutefois, on voit que l'efficacité du PET O₂ réside dans un phénomène d'oxydation de la surface qui retarde le mécanisme de croissance. Ces résultats ne sont pas en adéquation avec l'étude réalisée dans la partie C. En effet, ces résultats tendent à montrer que l'oxydation du TiN est un facteur déterminant sur la cinétique de croissance des résidus. Des études plus poussées sont nécessaires pour déterminer précisément le rôle de l'oxydation du TiN sur la cinétique de croissance des résidus.

Dans cette section sur l'application des PET sur les procédés de gravure des contacts à *STMicroelectronics*, nous avons vu que :

- l'étape de retrait de l'OPL en oxygène était suffisamment efficace pour retarder la croissance des résidus d'au moins 24 h
- le PET CO/N₂ utilisé n'est pas adapté pour être un PET efficace en termes de passivation carbonée de la surface et ne retarde quasiment pas la croissance
- le PET O₂ agit pour limiter la croissance par une oxydation importante de la surface.

E. Conclusion et perspectives sur le thème de la croissance des résidus et des traitements post gravure limitant cette croissance

Ce chapitre montre que le phénomène de croissance des résidus sur le TiN est un phénomène complexe dépendant de nombreux facteurs. Dans la première partie, nous avons proposé un mécanisme de croissance de ces résidus en corrélation avec les précédentes études réalisées sur le sujet. Ainsi, pour se réaliser, la croissance nécessite la présence de titane, la formation de liaisons TiF et une interaction avec l'oxygène ou l'humidité. Ainsi, nous avons résumé le phénomène de croissance des résidus en trois étapes :

- 1) Formation d'une couche modifiée constituée d'éléments TiF_3 et TiF_4 en surface du TiN par l'exposition à une source d'éléments fluorés (plasma, vapeur HF, etc....)
- 2) Oxydation progressive de cette couche fluorée par une réaction d'hydrolyse lors de la remise à l'air
- 3) Croissance de résidus par un phénomène d'agglomération des éléments oxydés de type TiO_xF_y , conduisant à une déplétion de la couche autour des résidus formés

Aussi, nous avons vu que la croissance des résidus pouvait être favorisée par l'humidité et par une modification de l'état de surface du TiN avant l'exposition (oxydation).

Dans une seconde partie, nous avons étudié et développé des traitements *in-situ* post gravure à base de plasma pour limiter cette croissance de résidus dans le cadre de la gravure des contacts. Ainsi, nous avons dans un premier temps évalué les PET à base de CH_4/N_2 . Nous avons montré en corrélation avec les précédentes études que ce type de PET permettait de retarder la croissance entre 3 et 7 h par la formation d'une couche CN hydrophobe en surface du TiN. Toutefois, nous avons montré que ce type de PET interagissait avec les parois du réacteur de gravure entraînant un relargage d'éléments fluorés se redéposant sur la surface du TiN. Nous avons montré que la présence d'une étape en plasma d'oxygène avant son application permettait de réduire ce phénomène de relargage et d'augmenter l'efficacité des PET de CH_4/N_2 à travers un nettoyage des éléments fluorés présents sur les parois de la chambre. Cette étude a permis de montrer la capacité des plasmas d' O_2 pour nettoyer les surfaces contaminées par des éléments fluorés ou carbonés. Ce type de plasma permet de retarder la croissance des résidus à travers un nettoyage des éléments fluorés et une oxydation de la surface du TiN.

Finalement nous avons montré dans le cadre des procédés de gravure des contacts à *STMicronics*, que la présence en fin de gravure d'une étape à base d'oxygène permettait de retarder suffisamment la croissance des résidus par rapport aux contraintes de temps d'enchaînement mises en place (7 h).

Toutefois, des interrogations sur le phénomène de croissance des résidus restent en suspens et nécessitent des études plus poussées sur les mécanismes de formation de ces résidus. Ainsi la présence et le rôle de sels de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ dans ce mécanisme restent à confirmer. Le rôle précis du TiO_2 et des UV dans la croissance des résidus reste à préciser. Dans cette optique l'utilisation de techniques de caractérisation adaptées à un phénomène évolutif et dépendant de son environnement est nécessaire. L'effet du temps de procédé des PET sur la cinétique de croissance des résidus nécessite d'être approfondie pour permettre des développements de PET plus adaptés.

Dans le cadre du développement de solutions pour limiter l'impact de ce phénomène sur le rendement des produits, nous avons déjà pu voir qu'un contrôle de l'état des parois de la chambre de gravure ou l'utilisation de double PET pouvait permettre une amélioration en termes d'efficacité des PET. Dans une autre voie, l'utilisation de masque dur avec des matériaux autres que le TiN tels que le BN peut présenter un avantage. Toutefois, un changement de masque dur peut entraîner une baisse de la sélectivité de gravure par rapport au matériau du masque utilisé. Des récents résultats obtenus à *STMicroelectronics* montrent qu'une optimisation des paramètres plasmas des procédés de gravure des couches de Si_3N_4 tel que la pression peuvent retarder la croissance des résidus de plusieurs heures à travers une diminution de la concentration du fluor en surface du TiN. En BEOL, l'équipementier *TEL* propose de nouvelles solutions pour limiter la croissance des résidus comme des purges sous flux d'azote des FOUP après les procédés de gravure lorsque le FOUP est encore disposé sur l'équipement. L'ensemble de ces solutions sont d'ores et déjà appliquées ou évaluées en industrie. Par ailleurs, d'autres solutions pourraient un jour voir le jour en limitant les facteurs essentiels à la croissance des résidus cités dans ce chapitre. Ainsi, on peut supposer que l'impact des UV sur la croissance des résidus pourrait entraîner l'élaboration de stockage de plaques dans des boîtes opaques. De la même manière, si la nature du sel intervenant dans le mécanisme de croissance des résidus sur le TiN est mis en évidence, des solutions de montées en température en fin de procédé jusqu'à la température de désorption de ce sel pourraient être mises en place dans des équipements. Enfin, nous avons vu que la méthode d'encapsulation carbonée du TiN était l'une des solutions les plus efficaces pour limiter la croissance des résidus. On pourrait alors envisager de nouvelles sources d'encapsulations plus efficaces et adaptées aux procédés de fabrication des contacts (sans de possible problème de résidus carbonés). Ou encore, des solutions de retrait du TiN en fin de procédé pourraient être développées et implémentées.

Bibliographie chapitre V

[A.Als2010] A. M. A. Alsamuraee et al., "Electrochemical formation of Titania Nanotubes in non-aqueous electrolyte," *Am. J. Sci. Ind. Res.* 2, 6, p 852-859 (2011). <http://dx.doi.org/10.5251/ajsir.2011.2.6.852.859>

[M.Bak2013] M. R. Baklanov et al., "Plasma processing of low-k dielectrics," *J. Appl. Phys.* 113, 041101 (2013). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4765297>

[R.Bou2009] R. Bouyssou, "Traitements plasmas Post Gravure pour l'intégration des matériaux SiOCH poreux dans les interconnexions en microélectronique," *Thèse de doctorat à l'Université de Grenoble* (2009). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00679654/document>

[L.Brous2015] L. Broussous et al., "TiN Hard Mask Cleans with SC1 Solutions, for 64 nm Pitch BEOL Patterning," *Solid State Phenomena*, 219, p209-212 (2015). <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.219.209>

[H.Cui2007] H. Cui, S. J. Kirk and D. Maloney, "Metal Hardmask Etch Residue Removal For Advanced Copper / Low-k Devices," *IEEE/SEMI, Advanced Semiconductor Manufacturing Conference (ASMC)*, p366 - 370 (2007). <http://dx.doi.org/10.1109/ASMC.2007.375065>

[R.Dag1992] R. d'Agostino et al., "Plasma etching of Ti in fluorine-containing feeds," *Journal of Applied Physics*, 71, 462 (1992). <http://dx.doi.org/10.1063/1.350679>

[M.Dar2007] M. Darnon, "Les Procédés par Plasmas Impliqués dans l'Intégration des Matériaux SiOCH Poreux pour les Interconnexions en Microélectronique," *Thèse de doctorat de l'Université de Grenoble*, (2007). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00181477/document>

[M.Dar2010] M. Darnon et al., "Patterning of porous SiOCH using an organic mask: Comparison with a metallic masking strategy," *J. Vac. Sci. Technol. B*, 28, 149 (2010). <http://dx.doi.org/10.1116/1.3276703>

[R.Fox2005] R. Fox et al., "High Performance k=2.5 ULK Backend Solution Using an Improved TFHM Architecture, Extendible to the 45 nm Technology Node," *IEEE International, Electron Devices Meeting, IEDM Technical Digest*, p81 - 84 (Dec. 2005). <http://dx.doi.org/10.1109/IEDM.2005.1609272>

[F.Fra1994] F. Fracassi et al., "Dry etching of titanium nitride thin films in CF₄-O₂ plasmas," *J. Vac. Sci. Technol. A*, 13, 335 (1995). <http://dx.doi.org/10.1116/1.579419>

[A. Fuj1972] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, 238, 37 - 38 (07 July 1972). <http://dx.doi.org/10.1038/238037a0>

[H.Fuk2004] H. Fukumizu and S. Saito, "Mechanism of Post-etch Corrosion on TiN surface," *Proceeding of 26th International Symposium on Dry Process (DPS)*, 5-03 (2004). <http://www.plasma.engg.nagoya-u.ac.jp/DPS/dps2004.html>

[K.Has2005] K. Hashimoto, H. Irie and A. Fujishima, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Jpn. J. Appl. Phys.* 44, 8269 (2005). <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.44.8269>

- [A.Iwa2015] A. Iwasaki et al., "Industrial Challenges of TiN Hard Mask Wet Removal Process for 14nm Technology Node," *Solid State Phenomena*, 219, p213-216 (2015).
<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.219.213>
- [A.Kab2013] A. Kabansky et al., "Effective Defect Control in TiN Metal Hard Mask Cu/Low-k Dual Damascene Process," *Electrochemical Society (ECS) Trans.* 58, 6, p143-150 (2013).
<http://dx.doi.org/10.1149/05806.0143ecst>
- [G.Kel1990] G. H. Kelsall and D. J. Robbins, "Thermodynamics of Ti-(H₂O)-F(-Fe)systems at 298 K," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 283, 1–2, p 135-157 (April 1990). [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0728\(90\)87385-W](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0728(90)87385-W)
- [E.Kesters2013] E. Kesters et al., "Integration of wet cleaning in 45 nm pitch BEOL processing," *Electrochemical Society (ECS) Trans.* 58, 6, p135-142 (2013). <http://dx.doi.org/10.1149/05806.0135ecst>
- [Y.Kim1998] Y. B. Kim and al., "The formation and removal of residue formed during the fluorocarbon plasma etching," *Proceeding of The fifth International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing* 97-35, p610-616 (1998).
https://www.researchgate.net/publication/236216714_The_formation_and_removal_of_residue_formed_during_TiN_fluorocarbon_plasma_etching
- [A.Lag2007] A. Lagha et al., "Comprehensive study of metal-fluoride crystals issues with trench first hard mask back end architecture," *SEMATECH Surface Preparation and Cleaning Conference (SPCC)*, United States (Austin) (2007).
https://www.researchgate.net/publication/280748184_Comprehensive_study_of_metal-fluoride_crystals_issues_with_trench_first_hard_mask_back_end_architecture
- [M.Lee2010] M. K. Lee and T. H. Shih, "Growth evolution of ammonium oxotrifluorotitanate discoid crystal on glass prepared by ammonium hexafluorotitanate and boric acid," *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43, 025402 (2010). <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/43/2/025402>
- [J.Lun2014] J. Lundgren, "FOUP (Pod) contamination control solutions for 200 mm, 300 mm and 450 mm substrates," *Conférence SEMICON Europa*, 450 mm Innovations and Synergies for Smaller Diameters, Grenoble (Oct. 2014). <http://www.semicon.europa.org/>
- [TQNgu2012] T. Q. Nguyen, "Caractérisation et simulation de la contamination et de la décontamination moléculaire des containers plastiques (FOUPs) de l'industrie microélectronique," *Thèse de doctorat à l'Université de Grenoble*, (2012). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00859687/document>
- [N.Pos2009] N. Posseme et al., "In situ post etching treatment as a solution to improve defect density for porous low-k integration using metallic hard masks," *Interconnect Technology Conference, 2009. IITC, IEEE International* p240-242 (2009). <http://dx.doi.org/10.1109/IITC.2009.5090398>
- [N.Pos2010] N. Posseme et al., "Residue growth on metallic-hard mask after dielectric etching in fluorocarbon-based plasmas. I. Mechanisms," *J. Vac. Sci. Technol. B*, 28, 809 (2010).
<http://scitation.aip.org/content/avs/journal/jvstb/28/4/10.1116/1.3456182>
- [N.Pos2011] N. Posseme et al. "Residue growth on metallic hard mask after dielectric etching in fluorocarbon based plasmas. II. Solutions," *J. Vac. Sci. Technol. B*, 29(1) (2011). <http://dx.doi.org/10.1116/1.3527073>

- [N.Pos2015] N. Posseme et al., "Plasma Etching Processes for Interconnect Realization in VLSI," *Edité par Elsevier Ltd*, Kinglinton Oxford (2015). <http://www.amazon.fr/Plasma-Etching-Processes-Interconnect-Realization/dp/1785480154>
- [D.Reg2008] D. Regonini, "Anodised TiO₂ Nanotubes : Synthesis, Growth Mechanism and Thermal Stability," *Thèse de doctorat à l'Université de Bath*, Angleterre, (2008). <http://opus.bath.ac.uk/14370/>
- [N.Sah1992] N.C. Saha, and H.G. Tompkins, "Titanium nitride oxidation chemistry: An x-ray photoelectron spectroscopy study," *J. Appl. Phys.* 72, 3072–3079 (1992). <http://dx.doi.org/10.1063/1.351465>
- [D.Stu1971] D. R. Stull and H. Prophet, "JANAF Thermochemical Table Seconde Edition," *Nat. Stand. Ref. Data serv., Nat. Bur. Stand. (U.S)*, 37, 1141 pages (june 1971).
- [A.Tak2000B] A. Takase et al., "Method for manufacturing semiconductor device," United States Patent N°:6051508, (2000). <https://docs.google.com/viewer?url=patentimages.storage.googleapis.com/pdfs/US6051508.pdf>
- [M.Wit1981] M. Wittmer, J. Noser, and H. Melchior, "Oxidation kinetics of TiN thin films," *J. Appl. Phys.* 52, 6659 (1981). <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/52/11/10.1063/1.328659>
- [K.Zmb1967] H. F. Zmbov and J. L. Margrave, "Mass Spectrometric Studies at High Temperature XVI. Sublimation Pressure for TiF₃ and Stabilities of TiF₂(g) et TiF(g)," *J. Phys. Chem.* 71, 9, p 2893-2895 (1967). <http://dx.doi.org/10.1021/j10086a>

Conclusion générale et perspectives

Ces travaux de thèse ont porté sur la gravure de contacts en double patterning pour la technologie 14FDSOI de *STMicroelectronics*. Ces recherches se sont focalisées sur les conséquences de l'intégration d'une stratégie de « *double patterning* » avec un masque dur en TiN sur le procédé de gravure des contacts. Plus particulièrement, l'objectif principal de ce travail de thèse a été d'évaluer l'effet des masques d'OPL et de TiN sur la gravure des contacts en termes de contrôle dimensionnel (CD) et de profils. Dans cet objectif, nous avons comparé deux procédés de gravure de l'OPL à base de N_2/H_2 ou de COS/O_2 . Dans un premier temps, nous avons analysé les mécanismes de gravure de l'OPL avec ces deux procédés et leur capacité à contrôler les dimensions des motifs. Dans un second temps, nous avons étudié les conséquences du choix du procédé de gravure de l'OPL sur la gravure des contacts dans l'oxyde de silicium. Par ailleurs, une étude a été consacrée à la compréhension et à la limitation du phénomène de croissance de résidus métalliques après le procédé de gravure des contacts notamment à travers le développement de traitements plasmas post gravure.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'étape de gravure du masque d'OPL. Deux procédés de gravure à base de plasmas COS/O_2 et N_2/H_2 ont été étudiés. Nous avons vu que le mécanisme de gravure en chimie COS/O_2 repose sur une compétition dépôt/gravure entre les éléments CS_x et les éléments oxygène. Nous avons montré que pour un faible rapport COS/O_2 (5 %), les profils du masque d'OPL se caractérisent par un phénomène de gravure latérale des flancs du masque d'OPL. Ce phénomène peut être évité avec :

- un rapport COS/O_2 plus important (17 %) à travers une passivation plus importante des flancs de l'OPL en éléments CS_x avec environ 6 % de soufre mesuré par XPS sur l'OPL contre 1 % avec un rapport COS/O_2 (5 %) qui permet un gain de CD du masque d'OPL d'environ 14 nm.
- une baisse du temps de surgravure
- une réduction de la densité d'oxygène atomique dans le plasma.

Cette optimisation permet d'obtenir des profils droits d'OPL adaptés aux spécifications requises en termes de contrôle dimensionnel du masque. Par ailleurs, une forte interaction avec le masque dur en TiN en fin de gravure conduit à une pulvérisation du masque dur en TiN et à la formation d'acide sulfurique à sa surface. Ces phénomènes sont également limités par l'utilisation d'un rapport COS/O_2 de 17 %, qui permet de mieux protéger la surface du masque en TiN par un dépôt plus important d'espèces CS_x et par une réduction du temps de surgravure à temps de procédé constant.

Dans le cas du procédé de gravure en chimie N_2/H_2 , nous avons vu que le mécanisme de gravure repose sur une gravure plutôt physique entraînant une pulvérisation d'élément CN peu volatils qui viennent passiver les flancs de l'OPL. Ainsi, cette gravure se caractérise par des profils pentus de l'OPL. La faible vitesse de gravure relativement aux procédés à base de COS/O_2 impose un temps de gravure plus long, pendant lequel le masque de SiARC est pulvérisé. Ce phénomène de pulvérisation réduit la largeur des

motifs d'OPL et donc augmente la largeur des motifs de contact. Toutefois, nous avons vu que les dimensions finales restent acceptables.

Les deux procédés de gravure de l'OPL permettent donc le transfert de motifs dans l'OPL avec un contrôle dimensionnel acceptable. Cependant, la faible interaction du procédé N_2/H_2 avec le TiN semble plus avantageuse dans une stratégie de masquage en double patterning avec un masque en TiN.

Dans une seconde partie, nous avons évalué l'effet de l'étape d'ouverture de l'OPL sur la gravure des contacts. Nous avons montré que les procédés de gravure des contacts étaient conditionnés par l'interaction entre les plasmas de gravure de l'étape d'OPL et le masque dur en TiN. Ainsi, nous avons montré que lorsque la gravure de l'OPL est effectuée avec une chimie COS/O_2 (5 %), des voiles de TiO_xF_y se forment au-dessus et dans les contacts, les profils des contacts sont fortement obliques et un quasi-arrêt de la gravure est observé. Lorsque le rapport COS/O_2 est plus important (17 %), des redépôts d'éléments TiO_xF_y se concentrent sur l'ensemble des flancs et au bas des profils de contact, ce qui conduit à un rétrécissement du CD des contacts par rapport au CD visé et à des contacts faiblement obliques. Au contraire, le procédé de contacts avec une ouverture de l'OPL en chimie N_2/H_2 se caractérise par un faible redépôt d'éléments TiO_xF_y sur le haut des flancs de profils des contacts et par une faible consommation du masque dur en TiN. Ces caractéristiques permettent d'obtenir des profils de contacts quasiment droits avec des CD proches de la valeur visée.

Nous avons proposé un mécanisme de formation des voiles TiO_xF_y . Ce mécanisme stipule que la formation de voiles d'éléments TiO_xF_y trouve son origine dans la présence de facettes sur les flancs du masque en TiN, qui sont elles-mêmes formées par la pulvérisation des flancs du masque en TiN durant l'étape de gravure de l'OPL. Ces facettes ont tendance à favoriser la pulvérisation d'éléments TiF_x et Ti peu volatils à travers l'interaction entre les ions et les radicaux générés dans les plasmas fluorocarbonés et le masque dur en TiN. Finalement, ces éléments TiF_x se redéposent sur les flancs des motifs gravés et se rejoignent progressivement au cours de la gravure ou lors de la remise à l'air en formant un voile. Un rapport COS/O_2 plus important (17 %) ou l'utilisation d'un plasma N_2/H_2 pour la gravure de l'OPL permet d'éviter le facettagage du masque en TiN, et par conséquent la formation de voiles après la gravure des contacts.

Finalement, nous avons suggéré que la différence de dépôts d'éléments TiO_xF_y sur les flancs des contacts entre les procédés N_2/H_2 et COS/O_2 (17 %) réside principalement dans une interaction avec les parois du réacteur contaminées par du titane oxydé. Pendant la gravure de la couche SiO_2 , le titane oxydé présent sur les parois interagit avec les plasmas fluorocarbonés et fournit des éléments TiF_x au plasma. Ces éléments se redéposent sur les flancs des motifs pendant la gravure. L'interaction plus importante dans le cas du procédé d'ouverture de l'OPL en COS/O_2 (17 %) qu'en N_2H_2 peut être due à :

- Une pulvérisation plus importante titane durant l'étape d'ouverture de l'OPL en plasma COS/O_2 (17 %), qui se redépose partiellement sur les parois du réacteur et conduit donc à une contamination plus importante.
- L'oxydation du titane pulvérisé vers les parois sous la forme d'éléments TiO_x dont le retrait est plus difficile sous l'action seul du bombardement ionique mais qui interagit à travers la présence de l'oxygène avec les éléments fluorocarbonés pour formés des éléments TiF_x .

Pour conclure, ces résultats montrent que le procédé d'ouverture de l'OPL en chimie N_2/H_2 semble plus adapté dans le cadre d'un double patterning avec un masque en TiN. En effet, ce procédé permet

d'atteindre les spécifications requises en termes de CD et de profils, à travers une faible consommation du masque dur en TiN durant la gravure qui conduit par conséquent à une faible contamination métallique issue des parois du réacteur et à un faible phénomène de redépôt d'éléments TiO_xF_y .

Dans une dernière partie, nous nous sommes intéressés au phénomène de croissance de résidus métalliques sur le masque dur en TiN. Dans un premier temps, nous avons proposé un mécanisme de croissance de ces résidus en corrélation avec les précédentes études réalisées sur le sujet. Les espèces fluorées réagissent avec la surface du TiN pour former une couche $\text{TiF}_{x(x=3,4)}$ qui s'oxyde progressivement dès sa remise à l'air par une réaction d'hydrolyse. Les résidus se forment par une agglomération des éléments TiO_xF_y conduisant à une déplétion de la couche autour des résidus formés.

Dans un second temps, nous avons étudié et développé des traitements in-situ post gravure à base de plasmas pour limiter cette croissance de résidus dans le cadre de la gravure des contacts. Nous avons montré que les PET à base de CH_4/N_2 permettent de retarder la croissance entre 3 et 7 h par la formation d'une couche CN plus hydrophobe en surface du TiN. Toutefois, ce type de PET interagit avec les parois du réacteur de gravure entraînant un relargage d'éléments fluorés qui se redéposent sur la surface du TiN. L'efficacité des PET de CH_4/N_2 peut être améliorée par l'introduction d'une étape en plasma d'oxygène avant son application. Cette étape en plasma d'oxygène limite le phénomène de relargage à travers un nettoyage des éléments fluorés présents sur les parois de la chambre. Finalement dans le cadre des procédés de gravure des contacts à *STMicron Electronics*, nous avons montré que la présence en fin de gravure d'une étape à base d'oxygène permettait de retarder suffisamment la croissance des résidus par rapport aux contraintes de temps d'enchaînement mises en place (7 h).

Au cours de cette thèse, nous avons donc défini le rôle des masques pour une stratégie de double patterning en gravure des contacts. De ce fait, nous avons précisé les mécanismes d'interactions entre les plasmas et les matériaux des masques au cours du procédé de gravure. Ainsi, nous avons vu que le principal challenge de la gravure réside dans la conservation du masque en TiN au cours de la gravure et plus particulièrement dans l'interaction entre les plasmas et le TiN qui peut être une source importante de résidus métalliques sur la plaque ou de contamination métallique sur les parois au cours du procédé de gravure de contacts. Nous avons également mis en évidence que le contrôle de l'état des parois au cours du procédé de gravure est un enjeu crucial qui devient de plus en plus important avec la réduction de la taille des motifs et l'utilisation de plus en plus courante de masques métalliques.

Pour approfondir ces travaux de thèse, nous pouvons identifier plusieurs champs d'investigation qui restent ouverts :

- Une étude sur l'effet de la nature du masque métallique sur la gravure des contacts. Il serait intéressant d'évaluer l'effet de masques en titane pur ou en TiO_2 , voire en d'autres métaux, sur la gravure des motifs.
- Une étude qui permettrait de préciser l'effet de la forme du motif sur la gravure du SiO_2 . Les effets d'asymétrie du masque ont été rapidement observés au cours de cette thèse, mais une étude plus approfondie sur l'effet géométrique de cette asymétrie serait très intéressante et indispensable pour anticiper leur impact pour des dimensions de motifs encore plus petites.
- Une étude de l'impact du paramètre de DC superposition. Malgré plusieurs publications sur l'impact de ce paramètre, une étude fondamentale et indépendante sur son rôle dans les procédés de gravure reste nécessaire pour pouvoir bénéficier au maximum des avantages de cette technologie.

- Une étude plus fondamentale sur le phénomène de croissance des résidus. Même si nous avons proposé un mécanisme de croissance des résidus, la nature exacte des résidus et l'effet de l'état de surface sur leur mode de croissance restent inconnus. Une étude fondamentale dédiée à ce phénomène permettrait d'éclaircir les mécanismes et d'identifier des techniques alternatives permettant de bloquer ses mécanismes élémentaires.
- Le développement de nouveaux types de traitements post gravure. Nous avons étudié ici des procédés à base de plasmas. Cependant, d'autres types de procédés sont envisageables, notamment en se basant sur les propriétés photo-catalytiques du mécanisme suggéré dans ces travaux.

Réaliser ces différentes études permettrait non seulement d'améliorer la compréhension globale des phénomènes en jeu pendant la gravure des contacts avec une stratégie de double patterning, mais également d'anticiper des limitations à venir et de proposer des technologies alternatives.